

TENT COOPERATION TRE Y

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 May 2001 (02.05.01)	
International application No. PCT/JP00/05964	Applicant's or agent's file reference N108PCT
International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99)
Applicant OHSAKI, Takashi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 21 March 2001 (21.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 N108PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05964	国際出願日 (日.月.年) 01.09.00	優先日 (日.月.年) 01.09.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ D01F9/133		
出願人(氏名又は名称) 日機装株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.03.01	国際予備審査報告を作成した日 30.11.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 澤村 茂実	4S 9158
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 3, 4

有

請求の範囲 1, 2, 5, 6, 7

無

進歩性(IS)

請求の範囲 3, 4

有

請求の範囲 1, 2, 5, 6, 7

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-7

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲第1, 2, 5項

最も関連の深いと思われる文献1 JP 61-108723 A(旭化成工業株式会社), 27日, 5月, 1986(27.05.86)には「電気炉28および炉心管27を縦型に配置し、炉28の下方からバルブ30を介して水素ガス32を送り込み、上部の導管6から炭化水素および金属化合物よりなる液状物5を流下させ、液滴として落下する過程で繊維状物を形成せしめ、下方に炭素繊維14として堆積させ、底部から回収するものである。…堆積した繊維状物を連続的に取り出すことも好ましい態様である。」(第4頁右上欄第17行—同頁左下欄第7行)と記載されている。この文献に記載の発明では上記引用部分にあるように炭素繊維の排出を炉心管底部から行うからその底部は排出管としての機能も有している。そして第2図によると案内ガスは底部から炉心管の上方に供給されるから原料とは向流方向で案内ガスは供給される。

同第6, 7項

文献1に記載された発明や、文献2 WO 86/03455 A(HYPERION CATALYSIS INT) 19.6月, 1986(19.06.86)に記載された発明の炭素繊維質物も、この出願に関する発明の炭素繊維質物もいずれも同様に気相成長炭素繊維であることに変わりはなく、その製造時の案内ガスの流路のような製造履歴の如何に関わらず炭素繊維質物という点では差異はない。

したがって、これらの請求の範囲各第1, 2, 5, 6, 7項に関する発明は新規性を欠く。

同第3項

文献1には炭素繊維質物を案内ガスと共に、排出手段における排出管の開口部から吸引し、収集する製造方法について記載も示唆もない。

同第4項

文献1には炉心管と前記排出管との間隙を流通する案内ガスと共に前記ノズルの先端開口部に臨んで配置された前記排出管の開口部内に、取り込んで、炉心管内における反応領域に配置された排出管にて熱分解することについては記載も示唆もない。

したがってこれらの各項に関する発明は新規性、進歩性を有する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ⅶ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲第1, 5項

炉芯管と排出管の位置関係が記載されておらず、装置の形状、構造が不明確になっている。

請求の範囲第6, 7項

これら各項に関する発明は製造方法によってのみ炭素繊維質物を記述しているが、請求の範囲には炭素繊維質物というものの形状、構造について何ら記載されていない。また、製造方法と得られる炭素繊維質物の形状、構造との相関も明細書からは認識することができず、この記載は炭素繊維質物の形状、構造が不明確である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

10/070,109 (PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference N108PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05964	International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 September 1999 (01.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D01F 9/133		
Applicant NIKKISO COMPANY LIMITED		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 March 2001 (21.03.01)	Date of completion of this report 30 November 2001 (30.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05964

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/05964

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	3, 4	YES
	Claims	1, 2, 5, 6, 7	NO
Inventive step (IS)	Claims	3, 4	YES
	Claims	1, 2, 5, 6, 7	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1, 2, and 5

Document 1 (JP, 61-108723, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 May 1986 (27.05.86)), considered to be the most closely related document, discloses an invention "having an electric furnace (28) and a furnace core tube (27) vertically disposed, wherein a fibrous material is obtained in a formation process wherein hydrogen gas (32) is fed into the lower part of the furnace (28) through a valve (30), and a liquid-phase substance (5) comprising a hydrocarbon and a metal compound is made to flow from a conduit (6) on the upper part and fall as liquid droplets, the material is accumulated on the lower part as carbon fibers (14), and is collected from the base part, ...and a constitution wherein the accumulated fibrous material is continuously removed is preferable" (page 4, upper right column, line 17 to lower left column, line 7). As shown in the above cited portion, in the invention disclosed in Document 1, discharge of carbon fibers is done from the base part of the furnace core tube, and thus, that base part also has the function of a discharge tube. Moreover, according to Fig. 2, a guide gas is supplied from the base part to the upper part of the furnace core tube, and thus, a guide gas is supplied in a counterflow direction to the material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claims 6 and 7

The invention disclosed in Document 1, the invention of a carbon fiber substance disclosed in Document 2 (WO, 86/03455, A (Hyperion Catalysis Int.), 19 June 1986 (19.06.86)), and the invention of a carbon fiber substance described in the present application are all vapor-growth carbon fibers, and have no difference in terms of being carbon fiber substances, regardless of some feature of the manufacture thereof, such as the path of flow for a guide gas during manufacture.

Therefore, the inventions described in Claims 1, 2, 5, 6, and 7 lack novelty.

Claim 3

Document 1 neither discloses nor suggests a manufacturing method wherein a carbon fiber substance is suctioned and collected along with a guide gas from the opening of a discharge tube on a discharge means.

Claim 4

Document 1 neither discloses nor suggests the intake of a catalyst metal source and a carbon source gas along with a guide gas, which flows through an aperture between the furnace core tube and the aforementioned discharge tube, into the opening of the aforementioned discharge tube disposed facing the opening on the tip end of the aforementioned nozzle, and the thermal decomposition thereof in the discharge tube disposed in the reaction area within the furnace core tube.

Therefore, the inventions described in Claims 3 and 4 are novel and involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/05964

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 1 and 5

The placement relationship between the furnace core tube and the discharge tube are not described, and thus, the form and structure of the device are unclear.

Claims 6 and 7

The invention described in Claims 6 and 7 describes a carbon fiber substance only through the manufacturing method, but there is no description of the form or structure of the carbon fiber substance in the claims. Moreover, the correlation between the manufacturing method and the form and structure of the obtained carbon fiber substance cannot be understood from the description, and thus, the form and structure of the carbon fiber substance as described are unclear.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 N108PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05964	国際出願日 (日.月.年) 01.09.00	優先日 (日.月.年) 01.09.99
出願人(氏名又は名称) 日機装株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F9/133, D01F9/127

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D01F9/127-9/133

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 61-108723, A (旭化成工業株式会社), 27. 5 月. 1986 (27. 05. 86) 第4頁右上欄第16行~同頁左下欄第7行、第2図 (ファミリーなし)	1, 2, 5 6, 7
A		3, 4
X	US, 5102647, A (Showa Denko K.K.), 7. 4月. 19 92 (07. 04. 92) 全文参照	6, 7
A	& JP, 5-102647, A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 11. 00

国際調査報告の発送日

20. 11. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実



4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5024818, A (GENERAL MOTORS CORP) 18. 6月. 1991 (18. 06. 91) 全文参照	6, 7
	&EP, 480492, A &JP, 5-209319, A &EP, 480492, B &DE, 69111550, A &JP, 7-113164, B	
A		1-5
X	WO, 86/03455, A (HYPERION CATALYSIS INT) 19. 6 月. 1986 (19. 06. 86) 全文参照	6, 7
	&AU, 8652058, A &ZA, 8509293, A &NO, 8603163, A &EP, 205556, A &BR, 8507114, A &FI, 8603200, A &US, 4663230, A &JP, 62-500943, A &DK, 8603762, A &IL, 77210, A &JP, 3-173018, A &JP, 3-64606, B &KR, 9008329, A &FI, 87938, A &NO, 173514, B &EP, 205556, A4 &EP, 205556, B &DE, 3588016, A &DK, 170841, B &JP, 8-27279, A &JP, 2588626, B &JP, 2641712, B	
A		1-5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

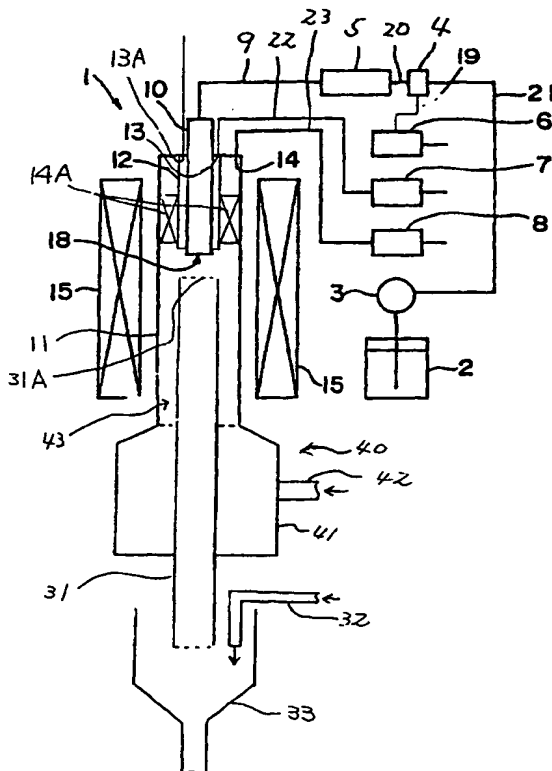
(10) 国際公開番号
WO 01/16414 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 9/133, 9/127 150-0013 東京都渋谷区恵比寿三丁目43番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05964
- (22) 国際出願日: 2000年9月1日 (01.09.2000) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大崎 孝 (OHSAKI, Takashi) [JP/JP]. 河村文夫 (KAWAMURA, Fumio) [JP/JP]; 〒421-0404 静岡県榛原郡榛原町静谷 498-1 日機装株式会社 静岡製作所内 Shizuoka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 福村直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒160-0023 東京都新宿区西新宿七丁目18番5号 中央第7西新宿ビル401号室 Tokyo (JP).
- 特願平11/247710 1999年9月1日 (01.09.1999) JP
- 特願平11/288496 1999年10月8日 (08.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日機装株式会社 (NIKKISO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒 (81) 指定国 (国内): CN, US.

[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBROUS MATTER, PRODUCTION DEVICE OF CARBON FIBROUS MATTER, PRODUCTION METHOD OF CARBON FIBROUS MATTER AND DEPOSIT PREVENTION DEVICE FOR CARBON FIBROUS MATTER

(54) 発明の名称: 炭素繊維質物、炭素繊維質物の製造装置、炭素繊維質物の製造方法及び炭素繊維質物の付着防止装置



(57) Abstract: A vapor growth carbon fiber production device capable of continuously producing vapor growth carbon fibers for an extended time without causing a blocking accident in a furnace core tube, a vapor growth carbon fiber production method using the device, a vapor growth carbon fiber deposit prevention device, and vapor growth carbon fibers produced by the device. A vapor growth carbon fiber production device comprising a discharge pipe insertion-disposed in a furnace core tube so that the open portion of the discharge pipe faces the open portion at the tip end of a material supply nozzle disposed at one end of the core tube; a method of producing, using the device, vapor growth carbon fibers, especially carbon nano-fibers and/or carbon nano-tubes; a device for preventing the deposit of carbonaceous matters such as vapor growth carbon fibers on the inner wall of the core tube; and vapor growth carbon fibers produced by the above production device.

[続葉有]

WO 01/16414 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

炉芯管内での閉塞事故を起こすことなく長期間にわたり気相成長炭素繊維の連続生産が可能な気相成長炭素繊維製造装置、その装置を使用する気相成長炭素繊維の製造方法、気相成長炭素繊維付着防止装置、及びその装置により製造された気相成長炭素繊維を提供することを目的とする。

炉芯管の一端に配置された原料供給ノズルの先端開口部に排出管の開口部が臨むように炉芯管内に排出管を挿入配置して成る気相成長炭素繊維製造装置、その装置を使用する気相成長炭素繊維、特にカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブの製造方法、前記炉芯管の内壁に気相成長炭素繊維等の炭素質物の付着を防止する装置、及び前記製造装置により製造される気相成長炭素繊維。

明 細 書

炭素繊維質物、炭素繊維質物の製造装置、炭素繊維質物の製造方法及び炭素繊維質物の付着防止装置

技術分野

この発明は炭素繊維質物の製造装置、炭素繊維質物の製造方法、炭素繊維質物の付着防止装置、及びこれらの装置又は方法により製造される炭素繊維質物に関し、さらに詳しくいうと、炉芯管例えば縦型炉芯管内が閉塞し難い構造を備えて成る炭素繊維質物の製造装置、この炭素繊維質物の製造装置を利用して炭素繊維質物を製造する方法、炉芯管例えば縦型炉芯管の内壁に炭素質物の付着を防止する炭素繊維質物の付着防止装置、及びこれらの装置又は方法により製造される炭素繊維質物に関する。

背景技術

従来、気相成長炭素繊維を製造する装置として炉芯管例えば縦型炉芯管を有する製造装置が知られている。

この製造装置は、縦型炉芯管の上部に、キャリアガス、触媒となる金属を含有する触媒金属源および炭素源となる例えば炭化水素をガス状にして縦型炉芯管内に導入する原料供給手段と、前記原料供給手段により供給されるガスを整流して前記縦型炉芯管内を下降流通させるために設けられたガス整流手段と、前記縦型炉芯管を囲繞するように配置され、前記縦型炉芯管の内部を加熱する加熱手段とを有する。

従来のこのような製造装置にあつては、加熱手段で加熱されている縦型炉芯管内に触媒金属源のガスと炭化水素のガスとがキャリアガスと共に導入される。導入されたガスはガス整流手段により整流されて縦型炉芯管内を流通する。加熱された炉芯管内で炭素繊維が生成する。

炉芯管内で炭素繊維が生成する機構については、いくつかのメカニズムが提案されていて、一つには、縦型炉芯管内に導入された触媒金属源となる化合物が分

解して触媒金属が生成すると共に炭素源も分解し、炭素繊維が生成するとする提案、又別に、縦型炉芯管内で触媒金属源が分解して熔融金属液滴が生成し、この熔融金属液滴に炭素源が接触することにより炭素源が分解し、分解した炭素が金属を芯にして長さ方向に成長して炭素繊維が生成するとする提案等がある。

炭素繊維が生成するメカニズムがどのようなものであれ、生成する炭素繊維が、整流となるように調整された気流に乗って縦型炉芯管内を下降する。下降する炭素繊維は、キャリアガスと共に縦型炉芯管の下端開口部を經由して炭素繊維収集手段（炭素繊維を収集する機械・器具・装置であって、例えば炭素繊維収集槽、収集箱、捕集箱などと称されている。）に落下する。

しかしながら、このような構造を有する製造装置においては以下のような問題があった。

すなわち、縦型炉芯管内では気相中で生成する熔融金属を核にして炭素繊維が気相で生成し、また気相で炭素繊維を生成させるのが望ましいのであるが、縦型炉芯管の内壁に繊維状物が付着するという問題である。

縦型炉芯管の内壁に繊維状物が付着する原因はいくつか考えられ、例えば、触媒金属源が分解して生成する熔融金属が縦型炉芯管の内壁に付着し、内壁に付着した熔融金属を核にしていわば基板成長炭素繊維等の繊維状物が生成するという説、触媒金属源が縦型炉芯管の内壁に付着し、縦型炉芯管の内壁面上で触媒金属源が分解して金属が生成し、その金属を核にして前記基板成長炭素繊維等の繊維状物が生成するという説、縦型炉芯管内の気相で生成した炭素繊維が縦型炉芯管の内壁に付着して、そのまま長さ成長あるいは太さ成長をするという説、あるいはこれらの組み合わせであるという説などが考えられている。

いずれの説によるにしても、一旦繊維状物が管壁面に形成されると、上部から落下してくる気相成長炭素繊維がその上に堆積し、太さ及び長さの不均一な繊維状物が益々多く生成し、ついには反応管が閉塞してしまう。反応管が閉塞すると、気相成長炭素繊維の製造を停止して、閉塞した反応管内の清掃作業を行わねばならなくなり、これでは工業的な操業を実現することができなくなる。

さらに、管壁面に付着した炭素繊維及びそれに堆積した炭素繊維には、熱分解炭素層が形成され、直径が大きくなると共に物性の劣る炭素繊維となる。

なおここで、気相成長炭素繊維は、気相で成長した炭素繊維と言う意味合いである。更に詳しく言うと、気相成長炭素繊維は、炭素源となる化合物を原料にして、遷移金属などの金属微粒子を核にして気相中で成長した炭素繊維である。したがって、気相成長炭素繊維は、一端に遷移金属等の超微粒子を含有し、中空であり、黒鉛網面がC軸を繊維軸に直交させて年輪状に積層して、つまり、黒鉛網面が繊維軸に平行に積層してなる繊維である。なお、この気相成長炭素繊維は、概念として、カーボンナノチューブと称される繊維及びカーボンナノファイバーと称される繊維を含む。もっともカーボンナノチューブとカーボンナノファイバーとを画然と区別することはできず、大まかに言うと、カーボンナノチューブなる語は直径が数nm～十数nmの気相成長炭素繊維について称され、カーボンナノファイバーなる語は直径が数十nm～100nmの気相成長炭素繊維について称されることが多い。さらにまた、気相成長炭素繊維は、触媒金属粒子が溶融しない程の低温度で生成されるところの、黒鉛網面が繊維軸に数十度の角度を持った円錐積層状態で、しかもその直径が百nm以下である中空繊維、および黒鉛網面が繊維軸に対してほぼ直角であり、板状又はリボン状のような特殊な形状に形成されて成り、その長辺が百nm以下の繊維状物をも、含む。

前述の問題は炉の軸方向の各所で独立した対流の起こりやすい横型炉芯管の方が大きい。このような問題点を解消するために、炉芯管の内壁に触媒金属源、溶融金属、あるいは炭素繊維が付着しないように管壁に沿ってキャリアガスを流通させるという工夫がなされた。しかしながら、管壁で繊維状物が生成するのをある程度防止することができるにはできたが、未だ完全であるとは言い難かった。

そこで、管壁で発生する繊維状物を除去する手段として、例えば、炉内に耐熱セラミックスの球を入れて炉を回転させる機構、或いは、間欠的に炉壁に付着した繊維状物を除去するための、ヘラや熊手のような形状をした各種の掻き落とし手段等が提案されている。

耐熱セラミックスの球を用いる手段においては、炉芯管中を流通するガスの流線が乱されるのみならず、この耐熱セラミックスの球に付着した繊維が太さ成長してしまうことにより気相成長炭素繊維の特性が劣化する。つまり、結晶性が高

くて中空形状をした気相成長炭素繊維を効率よく製造することができなくなるという問題がある。

前記搔き落とし手段を用いる場合、搔き落とし手段を間欠的に動作実行させるので、炉壁に付着した繊維が太さ成長してしまい、また気相成長炭素繊維が生成する部位に搔き落とし手段を常駐させると、ガスの流線が乱されてしまい、かえって壁面への繊維状物の付着量を増加させてしまうという新たな問題がある。

したがって、従来の製造装置においては、炉芯管の内部に付着する炭素繊維等を除去する操作を、定期的に、例えば数分毎に実施する必要がある、したがって、その度に製造装置を停止させなければならないから、炭素繊維の効率的な連続製造に支障を来していた。

従来の気相成長炭素繊維製造装置においては別に以下のような問題点を有していた。すなわち、炉芯管の一端には、炭素源ガスと触媒金属源とを導入する原料供給ノズルが配置されている。この原料供給ノズル内が、加熱手段によって、炉芯管内で炭素源ガス及び触媒金属源が分解する程度の温度に加熱されると、原料供給ノズル内で炭素源ガス及び触媒金属源が分解してしまい、分解した成分或いは反応生成物が原料供給ノズル内を閉塞させるという問題が発生する可能性が大きいので、このような問題が生じないように、つまり前記原料供給ノズル内の温度が炭素源ガスと触媒金属源とが分解する温度に達しないように、何らかの手段を講じることにより、原料供給ノズル内が冷却されている。とすると、炉芯管内の所定温度よりも低い温度になっている炭素源ガス及び触媒金属源が原料供給ノズルから炉芯管に供給されることになる。そうすると、炉芯管内で炭素源ガスと触媒金属源とが迅速に所定の温度に達しなくなり、所望の気相成長炭素繊維を効率良く製造することができないと言う問題を生じていた。

ところで、気相成長炭素繊維の中でも、熱分解炭素層を有していないカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブは、特に黒鉛化しなくても黒鉛化度が比較的が高く、導電性に優れているのであるが、太さ成長をせずに直径が小さいだけにその生産性が低かったので、生産性の向上が望まれていた。

この発明の目的は、炉芯管内、特に縦型炉芯管内が炭素繊維、特にカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素繊維質物又で閉塞されることがな

く、したがって、効率的に炭素繊維質物の連続生産を実現することができ、しかも装置全体が大型化することのない炭素繊維質物製造装置を提供することにある。

この発明の目的は、炉芯管、特に縦型炉芯管の閉塞現象が極力低減されることにより長期連続運転の可能な炭素繊維質物製造装置又を提供することにある。

この発明の目的は、炭素繊維質物、とりわけ気相成長炭素繊維の中でも特に直径の小さなカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブを、連続的に効率良く製造する方法を提供することにある。

この発明の他の目的は、炉芯管、特に縦型炉芯管を用いて炭素繊維質物例えば気相成長炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブを製造する際に、炉芯管の内壁に炭素繊維質物が付着するのを防止する炭素繊維質物付着防止装置を提供することにある。

この発明の更に他の目的は、直径が約100nm以下、さらには50nm以下であり、その中心部には中空コア部が繊維軸に沿って存在し、この中空コア部を囲繞するように、単層又は複数層の黒鉛網面が年輪状に平行に形成されたところの、カーボンナノチューブ又はカーボンナノファイバーを含む気相成長炭素繊維を提供することにある。

発明の開示

前記課題を解決するためのこの発明の手段は、炉芯管内に炭素源ガスと触媒金属源とからなる原料を供給する原料供給手段と前記触媒金属源及び炭素源ガスを熱分解して炭素繊維質物を生成させる反応領域とを有する反応手段と、前記原料供給手段及び前記反応領域のいずれかに臨んで配置され、前記炭素繊維質物と、炭素源ガス及び触媒金属源との少なくともいずれかを開口部から取り込んで、反応手段外に炭素繊維質物を排出する排出管を有する排出手段と、前記原料とは向流する方向で前記排出管の開口部へと流通し、次いで前記排出管内を流通する案内ガスを供給する案内ガス供給手段とを備えて成ることを特徴とする炭素繊維質物製造装置であり、

また、前記炉芯管は、上部に前記原料供給手段を、下部に前記排出手段を備え

る縦型炉芯管であることを特徴とする炭素繊維質物製造装置であり、

前記炭素繊維質物製造装置の炉芯管における反応領域において、触媒金属源と炭素源ガスとを熱分解することにより形成された炭素繊維質物を、案内ガス供給手段により供給された案内ガスと共に、排出手段における排出管の開口部から吸引し、収集することを特徴とする炭素繊維質物の製造方法であり、

前記炭素繊維質物製造装置の炉芯管の一端に配置された原料供給手段のノズルから供給される触媒金属源と炭素源ガスとを、案内ガス供給手段により炉芯管と前記排出管との間隙を流通する案内ガスと共に、前記ノズルの先端開口部に臨んで配置された前記排出管の開口部内に、取り込んで、炉芯管内における反応領域に配置された排出管にて、熱分解することにより炭素繊維質物を製造することを特徴とする炭素繊維質物の製造方法であり、

炉芯管の一端に配置された、炉芯管内に炭素源ガスと触媒金属源とを供給する原料供給手段、前記触媒金属源及び炭素源ガスを熱分解して炭素繊維質物を生成させる反応領域のいずれかに臨んで配置され、前記炭素繊維質物、炭素源ガス、及び触媒金属源の少なくともいずれかを開口部から取り込んで反応手段外に排出する排出管を有する排出手段と、前記炉芯管の他端から前記排出管の開口部へ流通し、次いで前記排出管内に流通する案内ガスを供給する案内ガス供給手段とを備えて成ることを特徴とする炭素繊維質物付着防止装置であり、

触媒金属源及び炭素源ガスを熱分解する炉芯管の反応領域で形成されてなる炭素繊維質物であって、前記反応領域に臨む排出管の周側面に沿って上昇して前記排出管の開口部から排出管の内部へと吸引される案内ガスと共に、排出管内に前記反応領域から送り込まれ、収集されて成ることを特徴とする炭素繊維質物であり、

炉芯管の一端に設けられた、原料供給手段のノズルから供給される炭素源ガスと触媒金属源とを、前記炉芯管内に挿入配置された排出管の、前記ノズルの先端開口部に臨んで近接して配置された開口部内に、案内ガス供給手段により炉芯管と前記排出管との間隙を上昇する案内ガスと共に、取り込んで前記炭素源ガスと触媒金属源とを分解させることにより得られて成ることを特徴とする炭素繊維質物である。

図面の簡単な説明

図 1 は、この発明の一実施例を示す概略説明図である。

図 2 は、この発明の他の実施例を示す概略説明図である。

図 3 は、この発明のその他の実施例を示す概略説明図である。

図 4 は、この発明の一実施例における排出管の一例を示す概略説明図である。

図 5 は、この発明の一実施例における排出管の他の例を示す概略説明図である。

図 6 は、この発明の一実施例における排出管のその他の例を示す概略説明図である。

図 7 は、この発明の一実施例における整流板を示す概略説明図である。

図 8 は、この発明の一実施例における整流板の配置状態を示す概略説明図である。

図 9 は、この発明の一実施例における整流板の他の例を示す概略説明図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明の実施の形態における気相成長炭素繊維製造装置においては、反応手段における炉芯管の一端にあるノズルからキャリアガスと共に供給された触媒金属源と炭素源ガスとを、炉芯管における原料供給手段に臨んで近接状態で配置された排出管内に導入する。加熱された炉芯管の輻射熱及び加熱された案内ガスにより排出管が、十分に加熱されているので、この十分に加熱された排出管内に導入された炭素源ガスと触媒金属源ガスとが直ちに分解し、気相成長炭素繊維を生成し、排出管から排出される。したがって、ノズル内で炭素源ガス及び触媒金属源が分解しない程度にノズル内が冷却されていても、ノズルから供給される炭素源ガス及び触媒金属源が炉芯管内での加熱不足により気相成長炭素繊維が効率良く製造されないと言う不具合がない。また、ノズルに臨み、かつノズルに近接して排出管の開口部が配置されているので、ノズルから供給された炭素源ガス及び触媒金属源が排出管内に直ちに吸い込まれるので、炭素源ガス及び触媒金属源が分解して生成する物質が炉芯管の内壁に付着することがない。また、案内ガス

が炉芯管の内壁と排出管の外壁との間隙を流通し、前記炭素源ガスと触媒金属源とを包み込むようにして排出管内に取り込むので、排出管内においても炭素源ガスと触媒金属源との分解生成物或いは反応生成物が排出管の内壁に付着することはない。さらに、排出管内で生成した微細気相成長炭素繊維が、案内ガスと共に炉芯管外へと導出されるので、気相成長炭素繊維の連続生産が可能に成ると言った利点が、この発明に係る気相成長炭素繊維製造装置に、ある。

このように優れた利点を有する微細気相成長炭素繊維製造装置の一例を図 1 に示す。なお、この発明はこの図 1 に示される装置に限定されるものではない。

図 1 に示される装置は、炉芯管が縦型炉芯管であり、したがって反応手段も縦型反応手段である。本発明は、縦型及び横型のいずれの炉芯管であっても適用することができるが、対流に基づく不均衡が起こりにくく、原料ガスや案内ガス等の気体の整流が比較的容易であるので、縦型炉芯管の方がより好ましい。

図 1 において、1 はこの発明の一例である微細気相成長炭素繊維製造装置、2 は炭素源及び触媒金属源例えば有機金属化合物の混合物を収容する原料タンク、3 は原料タンク内の混合物を吸引吐出し、その流量を調節するポンプ、4 は前記混合物を所定の温度に予熱する予熱器、5 は予熱された混合物をさらに加熱することにより気化させて、送られて来た混合物と同じ組成のガスを生成させる加熱気化器、6 は気化した混合物と共に流通させるキャリアーガスの流量を調整する第 1 マスフローコントローラ、7 はこの発明に係る微細気相成長炭素繊維製造装置における原料供給手段のノズルの一例である原料供給ノズルに取り付けられた冷却用ジャケットに供給される冷却ガス例えば空気又は窒素の流量を測定する流量計、8 はキャリアーガスの流量を調整する第 2 マスフローコントローラ、9 は加熱された混合物のガスを所定温度に維持するヒートチューブ、10 は縦型炉芯管の頂部から内部に混合ガスを導入する円筒管状の原料供給ノズル、11 は縦型炉芯管、12 は前記原料供給ノズルを囲繞する冷却用ジャケット、13 は冷却ガス供給口、13A は前記冷却用ジャケット内に供給された冷却用ガスを排出する冷却ガス排出口、14 はキャリアーガス供給ノズル、14A は前記キャリアーガス供給ノズルの先端部に装着されたガス整流手段、15 は加熱手段である電気炉、18 は原料供給ノズルにおける原料ガス供給口である先端開口部、19 は配管

、20は配管、21はポンプから吐出された混合物を気化器に送り出す原料供給管、22は配管、23は配管、30は排出手段、31は排出管、31Aは排出管31における開口部、32は駆動気体噴出ノズル、33はエジェクター管、40は案内ガス供給手段、41はガス均一供給槽、42は案内ガス供給管、43はフロー調整部である。

以下、この図1を参考にしてこの発明の好適な態様についてさらに説明する。

－縦型反応手段－

図1に示されるように、縦型反応手段は、好適には、軸線に直交する方向における内部断面形状が軸線方向に沿って同じに形成されてなる、例えば円筒状或いは角筒状の縦型炉芯管を有する。

この縦型炉芯管は、キャリアガスと共に供給された触媒金属源と炭素源ガスとを熱分解させるように設計される。もっとも、この発明においては、縦型炉芯管内で熱分解するとはいっても、原料供給ノズルから排出管の開口部までの間においても熱分解が幾分か行われるであろうが、排出管の開口部を原料供給ノズルに近接して配置することにより排出管内で熱分解が行われるように設計される。

この縦型炉芯管は、後述するように、一般に炉芯管の周囲にヒーター等の加熱装置を設けることにより、所定の反応温度となるように設計される。尚、炉芯管は必ずしも周囲に加熱装置を設ける必要はなく、例えば、炉芯管の周囲を保温材で覆い、キャリアガスを所定の反応温度より高くすることにより、触媒金属源と炭素源ガスとの熱分解反応を進行させるものであってもよい。

この縦型炉芯管は、炭素源ガス及び触媒金属源が分解するに必要な高温度に加熱され、又キャリアガスとして例えば水素ガスが流通するのであるから、高温水素脆性反応及び侵炭反応に耐えることのできる材質、例えば炭化珪素、窒化ケイ素、アルミナ、ムライト等のセラミックで形成されるのが好ましい。

ここで、触媒金属源は、熱分解により触媒となる金属を発生させる物質乃至化合物であれば特に制限がない。使用可能な触媒金属源としては、特開昭60-54998号公報の第3頁左上欄第9行～同頁右上欄最下行に記載の有機遷移金属化合物、特開平9-324325号公報の段落番号[0059]に記載された有機遷移金属化合物、特開平9-78360号公報の段落番号[0049]に記載

された有機遷移金属化合物等を挙げることができる。

好ましい触媒金属源としては、例えばフェロセン、及びニッケロセン等の有機遷移金属化合物、あるいは鉄カルボニル等を含む金属カルボニル等の遷移金属化合物を挙げることができる。触媒金属源は、一種単独で使用することもできるし、また複数種を併用することもできる。

また、触媒金属源は助触媒と共に使用することもできる。そのような助触媒として、前記触媒金属源から発生する触媒金属と相互作用して気相成長炭素繊維例えばカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブの生成を促進することのできるものであれば良く、特開平9-78360号公報の段落番号[0051]、並びに特開平9-324325号公報の段落番号[0061]に記載された含硫黄複素環式化合物及び硫黄化合物を制限なく使用することができる。好適な助触媒として、硫黄化合物特にチオフェン及び硫化水素等を挙げることができる。

触媒金属源は、原料供給手段であるノズル内においては、液体又は気体状態で存在し、均熱領域における熱分解時には、触媒金属源ガスとして存在する。

炭素源ガスは、熱分解により炭素を発生させて気相成長炭素繊維例えばカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブを生成させることができる化合物であれば特に制限がない。使用可能な炭素源としては、特公昭60-54998号公報の第2頁左下欄第4行～同頁右下欄第10行に記載された炭素化合物、特開平9-324325号公報の段落番号[0060]に記載された有機化合物、特開平9-78360号公報の段落番号[0050]に記載された有機化合物等を挙げることができる。各種の炭素源の中で好適例としてベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、プロパン、エタン、メタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等を挙げることができる。なお、炭素源はその一種単独を使用することもできるし、また複数種を併用することもできる。カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブ以外の気相成長炭素繊維を製造するのに好適な炭素源として、一酸化炭素を挙げることができる。

縦型炉芯管内に投入される炭素源ガス及び触媒金属源ガスの全混合ガスに占める割合は、好ましくは、各々0～40%及び0.01～40%、更に好ましくは各々0.5～10%及び0.05～10%である。ここで、炭素源ガスの濃度が

0でも良いのは、触媒金属源である例えば有機金属化合物がその分子中に十分な炭素を含有している場合には、必ずしも炭素源ガスを必要としないという意味である。したがって、この発明においては、炭素源と触媒金属源とが同一化合物であることもある。

また、気相成長炭素繊維が生成するときに太さ成長すると熱分解炭素が多く含有されることから、熱分解炭素の析出のない、細かくて黒鉛化度の高い微細気相成長炭素繊維、特にカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブを得るためには、炭素源の濃度を低くし、触媒金属源の濃度を高くするのが良い。

前記キャリアガスも、気相成長炭素繊維例えばカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の製造に使用される公知のガスを適宜に採用することができ、好適例として水素を挙げることができる。

さらにまた、特開昭60-54998号公報に記載されたところの、キャリアガス、有機金属化合物及び炭素源ガスを使用して、この発明に係る気相成長炭素繊維製造装置で、微細気相成長炭素繊維を製造することができる。

縦型炉芯管の上部には、キャリアガス供給ノズル14と、触媒金属源及び炭素源ガスを縦型炉芯管の内部に供給する原料供給ノズル10とが設けられる。この原料供給ノズル10は、この発明における原料供給手段のノズルであり、縦型炉芯管内にその上部からキャリアガスと共に触媒金属源例えば有機金属化合物のガスと炭素源ガスとを導入することができる限りその構造につき制限がない。

更に具体的に言うと、図1に示されるように、原料供給ノズル10の外周には冷却用ジャケット12が装着されていて、冷却用ジャケット12に設けられた冷却ガス導入口13から冷却ガスが冷却用ジャケット12内に導入され、導入された冷却ガスは、原料供給ノズル10の外周に接触しつつ冷却用ジャケット12内を流通した後に冷却ガス排出口13Aから冷却用ジャケット12の外に出て行くようになっている。また、キャリアガス供給ノズル14から導入されたキャリアガスは、縦型炉芯管11の内壁と前記冷却用ジャケット12の外壁との間を流れるようになっている。

上述のように、この発明に係る好適な例としての気相成長炭素繊維製造装置においては、縦型炉芯管の頂部から原料供給手段によりキャリアガスと共に供給

された炭素源及び触媒金属源例えば有機金属化合物のガスを、縦型炉芯管内でピストンフローにして、流通乃至流下させるガス整流手段が設けられる。このガス整流手段としては、特開平 9-324325 号公報における段落番号 [0089] に記載の第 1 整流手段、及び [0092] と [0096] とに記載の整流筒、並びに特開平 9-78360 号公報における段落番号 [0023] に記載の原料ガス用整流手段、[0031] に記載の第 1 整流手段、[0040] に記載の第 2 整流手段、[0079] に記載のハニカム板等を挙げることができる。

この縦型反応手段における縦型炉芯管の内部が、炭素源ガスと触媒金属源、特に有機金属化合物との分解反応及び微細気相成長炭素繊維を生成させる反応を行わせるために、加熱手段により加熱される。

加熱手段としては、前記分解反応及び生成反応を生じさせるに足る十分な温度に、縦型炉芯管 11 内を加熱することのできる手段が採用される。もっとも、どのような加熱手段を採用するにしても、縦型炉芯管 11 の内部における頂部から下端部までを、均一に加熱することは實際上非常に困難である。というのは、例えば縦型炉芯管 11 の一端から他端までを加熱手段で被ったとしても、縦型炉芯管 11 の端部においては放熱の比面積が縦型炉芯管 11 の中央部よりも大きいからである。

例えば、縦型炉芯管 11 の下端より所定の距離にある位置から縦型炉芯管 11 の上部より所定の距離にある位置までの、縦型炉芯管 11 の外周部に、加熱手段として電熱ヒータ 15 を巻回してあるとする。換言すると、このような通常の縦型炉芯管においては、その両端部における所定領域に、加熱手段が設けられていない。しかも、縦型炉芯管を加熱する加熱手段である電熱ヒータ 15 は、複数のブロックに分割されていることが、多い。その結果として、縦型炉芯管 11 の内部においては、縦型炉芯管 11 の所定の領域においては所定の温度にほぼ均一に加熱されている反応領域（均熱領域とも称される。）が形成され、その均熱領域から下流側に向かって温度が徐々に低下していく。この温度が徐々に低下していく領域を、温度低下部あるいは温度低下領域とも称される。この発明においては、前記反応領域内に排出管 31 が配置され、しかも排出管 31 の開口部 31A が原料供給ノズル 10 の先端開口部 18 に臨んで配置されている。

加熱手段においては、以下の事項も考慮するのがよい。気相成長炭素繊維製造装置においては、原料供給ノズル 10 から供給された原料ガスを排出管 31 内で分解して排出管 31 内で気相成長炭素繊維を生成する必要がある。したがって、原料供給ノズル 10 から供給される原料ガス及びキャリアガス供給ノズルから供給されるキャリアガスの整流が乱されない範囲で、排出管 31 の開口部 31A に吸引される案内ガスの温度を高く維持しておくことが望ましい。そのためには、縦型炉芯管の内壁と排出管外壁との間を上昇してくる案内ガスの温度が高くなるように加熱手段例えば電熱ヒータ 15 により縦型炉芯管 11 を加熱しておくことが望ましい。但し、縦型炉芯管 11 の、排出管 31 の排出口よりも上部に存在するガスの密度よりも排出管 31 内のガスの密度が小さくなる温度にまで、案内ガスを加熱することは好ましくない。案内ガスの密度が縦型炉芯管 11 上部に存在するガスの密度よりも大きくなる限りにおいて、案内ガスの温度が高くなるように、加熱手段で縦型炉芯管 11 を加熱するのがよい。

この発明に係る気相成長炭素繊維製造装置によって気相成長炭素繊維として、カーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブを製造するのであれば、均熱領域における加熱温度として、より正確にいうと、均熱領域に存在する排出管内の温度として流動気相成長炭素繊維を製造する際の公知の加熱温度を採用することができる。

カーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブを生成させたい場合には、比較的高い反応温度 900～1300℃、特に 1000～1250℃、さらには 1050～1200℃が好ましいとされる。

一方、反応領域における加熱温度が比較的低い 400～700℃であるときには、触媒金属が固体の状態にあり、炭素格子面が年輪状配列よりも繊維軸に対して傾いた円錐状配列の炭素繊維が多く生成する傾向がある。

尚、触媒金属の融点は触媒金属粒子の径が小さい程低下するので、適性な反応温度範囲は、上記温度範囲に一律に限定されるわけではなく、目的とする炭素繊維の直径や使用される触媒金属源の種類によって変動する。

縦型炉芯管、加熱手段及び原料供給手段を備えた反応炉として、特開平 9-78360 号公報、特開平 9-229918 号公報及び特開平 9-324325 号

公報等における実施例に記載された反応炉を好適に採用することができる。

－排出手段－

この排出手段は、前記反応手段により形成された気相成長炭素繊維を、案内ガスと共に、開口部から取り込んで炉芯管外に排出する排出管 31 を備える。

排出管 31 を備えた排出手段の一具体例が図 1 に示される。図 1 において、排出管 31 の上部が縦型炉芯管 11 内に挿入され、原料供給ノズル 10 の先端開口部 18 に排出管 31 の開口部が臨むように排出管 31 が位置決めされ、排出管 31 の他端部は排気装置及び収集装置に結合される。

図 1 に示される排出管 31 は、原料供給ノズル 10 の中心線と排出管 31 の中心線とが一致するように、縦型炉芯管 11 の内部に配置される。なお、この実施例においては、縦型炉芯管 11 には 1 基の原料供給ノズル 10 が配置されているから、縦型炉芯管 11 の内部には 1 基の排出管 31 が配置されている。もっとも、縦型炉芯管 11 の上部に配置された 1 基の原料供給ノズル 10 に対して複数の排出管 31 を縦型炉芯管 11 内に挿入し、各排出管 31 の開口部 31A を 1 基の原料供給ノズル 10 に対して近接配置するようにしてもよい。一方、縦型炉芯管 11 の上部に複数の原料供給ノズル 10 が配置されているときには、その原料供給ノズル 10 毎に 1 基の排出管 31 を縦型炉芯管 11 の内部に配置し、したがって、原料供給ノズル 10 の設置個数と同数の排出管 31 が縦型炉芯管 11 の内部に配設されるようにしてもよい。

図 1 において、原料供給手段のノズルである原料供給ノズル 10 の先端開口部 18 に対して近接配置される排出管の開口部 31A の位置は、原料供給ノズル 10 から供給される原料ガスが前記開口部 31A に到達する時間が 0.05～2 秒、好ましくは 0.1～1 秒、さらに好ましくは 0.2～0.5 秒となるように設計される。したがって、原料供給ノズル 10 から供給される原料ガスの流速に応じて排出管の開口部 31A の位置が決定されることになる。排出管の開口部 31A の位置が前記のようにして決定されていると、排出管 31 と縦型炉芯管 11 との間隙を下方からせり上がってくる案内ガスで原料ガスが特に良好にくるまれた状態にして排出管 31 内に原料ガスを導入することができる。ここで、案内ガスで原料ガスをくるんだ状態とは、極端な表現をするとすれば、排出管 31 内にお

いて排出管 31 の中心部に原料ガスが存在し、その周囲にキャリアガスが存在し、更にその周囲に案内ガスが存在するような状態であると、言える。

排出管 31 の中心軸線に直交する平面における断面形状は、縦型炉芯管 11 の中心軸線に直交する平面における断面形状と同形であるのが好ましい。通常の場合、縦型炉芯管 11 は円形の管体であり、したがって排出管 31 も水平断面が円形である管体である。

排出管 31 が開口部 31 A から後端部まで同じ直径を有する直管であるときには、その排出管 31 の開口部 31 A の内径は、原料供給ノズル 10 の内径の 1.3 ～ 10 倍、好ましくは 1.5 ～ 8 倍、さらに好ましくは 1.7 ～ 6 倍であるのが、好ましい。排出管の開口部 31 A の内径が前記範囲にあると、上部より供給される原料ガス及びキャリアガスが、その乱れの少ない状態で、案内ガスで包まれながら、排出管 31 内に導入され、縦型炉芯管 11 の内壁における繊維生成が防止されるという利点がある。

また、排出管 31 は直管であるに限らず、開口部 31 A の直径と排出管 31 の開口部以外のパイプ部分とが異なる直径を有する管体であっても良い。

この場合に、排出管 31 における開口部以外の挿入部位すなわちパイプ部分の内径が原料供給ノズル 10 の内径の 1.1 ～ 10 倍、好ましくは 1.3 ～ 8 倍、もっとも好ましくは 1.5 ～ 6 倍であるのが、望ましい。このような比率にある排出管 31 であると、排出管 31 内における気流線速度が好適になって、排出管 31 内での気流が乱されなくて済む。

原料供給ノズル 10 から供給された原料ガス、及びこの原料ガスの一部から生成した気相成長炭素繊維を効率良く開口部 18 から排出管 31 内に吸い込むためには、排出管 31 の形状として、開口部 31 A における排出管中央部（直管部とも称される。）から開口部 31 A の端縁に向かって広がる形状を、漏斗状に形成するのが好ましい。ここで、漏斗状と称するのは、排出管 31 の中央部内径よりも開口部 31 A 端縁部の内径が大きく形成された形状を意味し、例えば図 4 に示されるように円錐形 31 B、図 5 に示すようにラッパ形 31 C、図 6 に示すように椀形 31 D 等を挙げることができる。つまり、開口部 31 A の端縁から排出管 31 の中央部に至る線が直線（このときは円錐形になる。）であっても、曲線で

あってもよいのである。この漏斗状に形成された部分をレジューサとも称する。

排出管の開口部 31A の端縁から排出管 31 の中央部に至る線が曲線である場合の好ましい形状は、風洞用収縮ノズルとして知られている形状である。すなわち上流の広い処から来る流れを下流で絞る際に、収縮変化部において断面内の流速を定常、平行で一様な分布とし、気流の乱れの強さを少なくする形状である。

(例えば、小林陵二「風洞用収縮ノズルの設計について」；東北大学高速力学研究所報告、第 46 巻 (1981)，第 400 号，P 17～P 37 の第 2 図・第 3 図・第 4 図・第 9 図中に R/D 1 と示される曲線形状である。) また、大きい口径のガス配管を小さい口径のガス配管に溶接する際に使用されるレジューサーの形状も同様にスムーズなガス流速の変化を起こさせることができるので、好ましい形状といえる。

排出管 31 は縦型炉芯管 11 の内部に挿入されて反応領域における加熱温度にまで加熱されるのであるから、キャリアガスとして水素ガスが使用されるときには、高温水素脆性反応及び侵炭反応に耐えることのできる材質、例えば炭化珪素、窒化ケイ素、アルミナ、ムライト等のセラミックで形成されるのが好ましい。

この排出手段は、前記排出管内のガスを排出する排気装置を備えると共に、排出管内に吸い込まれた微細気相成長炭素繊維を収集する収集装置に結合されるのが好ましい。

前記排気装置としては、排出管 31 内で生成した微細気相成長炭素繊維を案内ガスと共に吸引搬送する気流を形成することができるよう形成されていれば良く、例えば前記排出管 31 の開口部 31A から十分に離れた排出管 31 の内部或いは排出管 31 の出口、さらには排出管 31 の出口よりやや離れた位置に配置されたファン及びエジェクター 33 等を採用することができる。

エジェクター 33 は、外部から高速気流を排出管 31 内の気流に高速で導入し、この高速気流で排出管内の気流を高速導搬する機能を発揮するように形成され、換言すると、高速気流が排出管内の気流に合流する位置における気圧を 0 ～ -100 mm 水柱、好ましくは -1 ～ -50 mm 水柱、特に好ましくは -3 ～ -30 mm 水柱の減圧が形成されるように構成され、例えば図 1 に示されるように、

下方開口部が内部に位置するように排出管 3 1 の下端部が挿入されたエジェクター 3 3 本体と、このエジェクター 3 3 本体の内部に挿入された高速気流導入管 3 2 と、エジェクター 3 3 本体に、排出管 3 1 と同心に、かつ排出管 3 1 の下方開口部に臨んで設けられた導出管とを備えて形成され、排出管 3 1 の下方開口部における気圧が前記範囲内にあるように、排出管 3 1 の内径、高速気流導入管 3 2 から噴出する高速気流の流速、導出管の内径等が設計される。実際の運転時には、前記排出管 3 1 の出口における気流は、生成した繊維を含んでいるので、高速気流との合流点での圧力を測定することは困難である。したがって、原料ガスを流さない状態で前記合流点での圧力と案内ガス均一供給槽の圧力との関係を前もって測定しておき、案内ガス均一供給槽の圧力にて代用する。

前記収集装置は、前記排気装置がエジェクター 3 3 であるときには、そのエジェクターよりも下流側に設けられていてもよく、前記排気装置がファン等であるときには、この排気装置の上流側に収集装置を設けるのが、ファン等の保守の面から好ましい。この収集装置としては、微細な気相成長炭素繊維を収集することのできる装置であれば種々の公知の機械・器具・装置等を採用することができ、例えば、電気集塵機、バグフィルター、及びサイクロン等のドライタイプの収集装置、並びに水もしくは有機液体を噴霧するウェットタイプの収集装置を挙げることができる。

－案内ガス供給手段－

この発明における案内ガス供給手段は、排出管 3 1 の一端から排出管 3 1 の開口部 3 1 A にまで案内ガスを、排出管 3 1 の外周に沿って旋回するように流れる気流例えば旋回流を形成することなく、したがって、実質的には排出管 3 1 の外周壁に沿って流通するピストンフローにして流通させ、開口部 3 1 A の縁辺全周にわたって均一に案内ガスを開口部内に供給するように形成される。この案内ガス供給手段 4 0 においては、排出管 3 1 の中心軸線に直交する平面のいずれにおいても排出管 3 1 の中心軸線に実質的に平行な気流となって均一な流速で排出管 3 1 の開口部 3 1 A に向かって案内ガスを流通させるフロー調整部 4 3 と、外部から導入した案内ガスを貯留するガス均一供給槽 4 1 とを備えてなる。

案内ガス供給手段 4 0 の一例は、図 1 に示されるように、縦型炉芯管 1 1 の内

部に挿入配置された縦型の排出管 3 1 に組み合わせられている。この案内ガス供給手段 4 0 は、ガス均一供給槽 4 1 と、このガス均一供給槽 4 1 内に案内ガスを導入する案内ガス導入管 4 2 と、ガス均一供給槽 4 1 内のガスを整流しつつ排出管 3 1 の開口部 3 1 A に案内ガスを案内するフロー調整部 4 3 とを有する。

このガス均一供給槽 4 1 は、排出管 3 1 の中心軸に直交する平面における断面が矩形であっても、円形であってもよい。また、このガス均一供給槽 4 1 が円筒形状であるときには、その内径が、縦型炉芯管 1 1 の内径の 1. 1 ~ 4 倍、好ましくは 1. 3 ~ 3 倍、特に好ましくは 1. 5 ~ 2. 5 倍に設計されるのが望ましい。ガス均一供給槽 4 1 の内径が前記範囲に設定されていると、排出管 3 1 の開口部 3 1 A に供給される案内ガス量が過剰になって縦型炉芯管 1 1 内の気流を乱すこともなく、案内ガスを開口部 3 1 A の全周にわたって均一に供給することができる。

また、案内ガスを開口部の全周にわたって均一に供給するために、案内ガスの流量は、縦型炉芯管 1 1 の上部から流れる原料ガス及びキャリアガスの全流量の 0. 1 ~ 1 0 倍、好ましくは 0. 3 ~ 5 倍、更に好ましくは 0. 5 ~ 3 倍に調節されるのも好ましい。

この案内ガスの量及び縦型炉芯管 1 1 を下降してくるガス量の最適値は、縦型炉芯管 1 1 の内径、排出管 3 1 の直径、及び排出管 3 1 の開口部 3 1 A の直径とに相互に関係するのであるが、総合的に言うと、排出管 3 1 の外周面と縦型炉芯管 1 1 の内壁との間の案内ガスの上昇線速度が、縦型炉芯管 1 1 内を下降してくるガスの平均下降線速度の 0. 1 ~ 1 0 倍、好ましくは 0. 3 ~ 5 倍、さらには 0. 5 ~ 3 倍が、案内ガスが縦型炉芯管 1 1 内をピストン流で降下してくるガスの気流を乱さずに、また降下するガスが排出管 3 1 の開口部 3 1 A の外側を降下しないで、縦型炉芯管 1 1 の内壁への繊維付着を発生させないという点で、好ましい。

フロー調整部 4 3 は、ガス均一供給槽 4 1 に案内ガスの旋回流が発生しているときには、排出管 3 1 の開口部 3 1 A に流入する案内ガスを排出管 3 1 の中心軸に平行な上昇気流に調整する機能を有し、また、原料供給ノズル 1 0 と排出管の開口部 3 1 A との間で反応ガス流に旋回が生じているときには、その反応ガスの

旋回を打ち消して直下流が形成されるように案内ガスを旋回させる機能を持たせることもできる。

また、排出管 3 1 の開口部 3 1 A が縦型炉芯管 1 1 の内部に挿入されている場合には、縦型炉芯管 1 1 の内壁と排出管 3 1 の外壁との間の空間がフロー調整部 4 3 と成り得る。フロー調整部 4 3 によってより一層確かに、排出管 3 1 の中心軸線に直交する平面のいずれにおいても均一な上昇気流を形成するときには、図 7 に示されるように、縦型炉芯管 1 1 の内壁面と排出管 3 1 の外周面との間に整流板 4 4 を設けるのがよい。この整流板 4 4 は、図 8 に示されるように、排出管 3 1 の外周面と縦型炉芯管 1 1 の内周面との間に形成される水平断面環状の空間内に、排出管 3 1 の中心軸線を中心にした放射状となるように、配設されるのがよい。

放射状に配設する整流板 4 4 の数としては、通常 2 ～ 8 枚である。整流板 4 4 の配設位置としては、上記機能が全うされる限り特に制限がなく、例えば、図 7 に示されるように、整流板 4 4 の上端部及び下端部が排出管 3 1 の中間部に位置するように整流板 4 4 を配設してもよく、また、図 9 に示されるように、整流板 4 4 の上端が開口部 3 1 A の端縁に一致するように配設してもよい。整流板 4 4 の長さについても、中心軸線に直交する平面のいずれにおいても実質的に同じ流速の上昇気流が形成されるように設計される限り、特に制限がない。

また、ガス均一供給槽 4 1 内で案内ガスの旋回流が生じているときには、その旋回流がフロー調整部に流入しないように、図 9 に示されるように、整流板 4 4 の下方に邪魔板 4 5 を配設するのもよい。この邪魔板 4 5 は、例えば、図 9 に示されるように、縦型炉芯管 1 1 の内周面に設けられた、下方に傾斜する環状の板と、排出管 3 1 の外周面に設けられた、下方に傾斜する環状の板とを組み合わせで形成されることができる。

この案内ガス供給手段で使用される案内ガスとしては、この発明の目的を達成することができる限り、特に制限がないのであるが、反応領域において不活性なガスが好ましい。不活性な案内ガスとしては、アルゴン等の希ガス及び窒素を挙げることができる。案内ガスの分子量とキャリアガスの分子量との差が大きいと、案内ガスが原料ガス及びキャリアガスと殆ど混合せずにこれらを完全に包

み込み、その結果として排出管 3 1 の内壁で炭素繊維が生成することのない状況が実現されることができる。この状況は、キャリアガスとして水素、案内ガスとして窒素を採用するときに、顕著である。案内ガスとキャリアガスとを同じか、或いは近似組成にするのが、ガスの回収及び再利用と言う点で、好ましい。

－微細気相成長炭素繊維付着防止装置－

前記炭素繊維室物製造装置における排出手段及び案内ガス供給手段の組み合わせが、この発明における微細気相成長炭素繊維付着防止装置の一例となっている。

－気相成長炭素繊維製造装置の運転－

この気相成長炭素繊維製造装置は、例えば、以下のようにして運転される。図 1 に示されるように、案内ガス導入管 4 2 からガス均一供給槽 4 1 内に案内ガスを導入すると、ガス均一供給槽 4 1 内では、その容積にもよるが、通常、排出管 3 1 を中心とする旋回流が発生することがある。

一方、エジェクター 3 3 によって排出管 3 1 内のガスが排出管 3 1 の下方開口部から排出されていく。したがって、排出管 3 1 の開口部 3 1 A の外部から内部へと気体が吸い込まれる。

排出管 3 1 の開口部 3 1 A 近傍では開口部 3 1 A の内部に気体が吸い込まれるから、ガス均一供給槽 4 1 内の案内ガスが上方へと吸い上げられる。ガス均一供給槽 4 1 内の案内ガスが上昇する際にフロー調整部 4 3 により、旋回流が消失して排出管 3 1 の中心軸線に平行な上昇気流が形成される。

一方、縦型炉芯管 1 1 内が電気炉 1 5 により加熱される。この場合、電気炉 1 5 による加熱により、縦型炉芯管 1 1 の中央部が反応領域となって均一な高温度に維持され、その上部及び下部の領域では温度が低下している。縦型炉芯管 1 1 の上部に設けられた原料供給ノズル 1 0 からキャリアガスと共に炭素源ガス及び触媒金属源とが縦型炉芯管 1 1 内に供給される。

前記原料供給ノズル 1 0 は反応領域に臨んで配置され、しかも前記原料供給ノズル 1 0 に臨んで排出管 3 1 の開口部 3 1 A が配置されているので、前記原料供給ノズル 1 0 から噴出した原料ガス中の炭素源ガス及び触媒金属源は、排出管 3 1 の外周面と縦型炉芯管 1 1 の内周面との間隙をせり上がってきた案内ガスによ

り、排出管 31 の開口部 31 A から排出管 31 内に引き込まれる。

排出管 31 における、縦型炉芯管 11 における反応領域内に挿入された部分の内部は、電気炉 15 により加熱された縦型炉芯管 11 による輻射熱及び加熱された案内ガスにより、反応領域と同等の温度に加熱されている。

開口部 31 A から内部に引き込まれた原料ガスは、直ちに分解して触媒金属を核とする微細気相成長炭素繊維が排出管 31 内の反応領域で生成する。

つまり、原料供給ノズル 10 から冷却ガスで冷却された原料ガスが縦型炉芯管 11 内に噴出しても、原料供給ノズル 10 の先端開口部 18 に近接して臨む位置に排出管 31 の開口部 31 A が開口するので、冷却されて温度の低い原料ガスが排出管 31 内で一挙に反応温度に迄加熱されることとなり、排出管 31 内の反応領域で効率的に気相成長炭素繊維が形成される。

一方、キャリアガス供給ノズル 14 からキャリアガスが縦型炉芯管 11 の内壁に沿って環状に下降流通する。そして、排出管 31 の開口部 31 A から、原料ガス及び案内ガスと共に、排出管 31 内に引き込まれる。キャリアガスとして水素ガスを使用し、また、案内ガスとして窒素ガス等を使用するといったように、キャリアガスとは異なる種類のガスを案内ガスとして使用すると、このキャリアガスが原料ガスを包み込み、しかも原料ガスを包み込んだキャリアガスを案内ガスが包み込んだ状態となって、排出管 31 内に吸い込まれると推定される。もっとも、開口部 31 A から内部に引き込まれたキャリアガス及び案内ガスが排出管 31 を流通する内に遂には混合してしまうかもしれないが、排出管 31 における、開口部 31 A から排出管 31 の内部に向かう所定の領域、すなわち所定温度に加熱された反応領域においては、少なくとも前記状態になっていると推定される。つまり、キャリアガスと案内ガスとが前記反応領域では混合せずにキャリアガスが原料ガスと案内ガスとを仕切った状態になると考えられる。このような状態が実現することにより、原料ガス及び生成する気相成長炭素繊維が排出管 31 の内壁に接触することがなく、また排出管 31 の内壁で炭素繊維が成長することもないという利点がある。

排出管 31 の反応領域で形成された微細気相成長炭素繊維は、排出管 31 の中心部に集約されて、排出管 31 内を案内ガスと共に搬送され、最終的には収集装
21

置で収集される。

ところで、排出管 31 の反応領域で生成した気相成長炭素繊維は、殆ど太さ成長をすることなく縦型炉芯管 11 の外に排出されるから、カーボンナノファイバー及びカーボンナノチューブのような微細なものとして収集される。

ここで、カーボンナノチューブとカーボンナノファイバーとを、その繊維径から分類するのは困難である。例えばカーボンナノチューブはその直径が 1～10 nm であるとする場合、その直径が 1～15 nm であるとする場合がある。またカーボンナノファイバーはその直径が 10～100 nm であるとする場合、その直径が 15～数百 nm であるとする場合がある。

いずれにしてもこの発明における気相成長炭素繊維は、気相法で生成された微細炭素繊維であって、好ましくは直径が約 100 nm 以下、さらには 50 nm 以下であり、その中心部には中空コア部が繊維軸に沿って存在し、この中空コア部を囲繞するように、単層又は複数層の黒鉛網面が年輪状に平行に形成され、しかもその格子面間隔 d_{002} が 0.336～0.360 nm の範囲内にある構造を有する。したがって、気相成長炭素繊維には、所謂カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーを含む。

この発明の他の実施の形態における炭素繊維質物製造装置は、縦型反応手段における縦型炉芯管の上部から供給された触媒金属源と炭素源ガスとを縦型炉芯管における反応領域で分解、反応させて形成される炭素繊維質物、生成した金属触媒、未反応の炭素源等を、この炭素繊維質物が反応領域の管内壁に付着する前に、排出管の開口部内へ、案内ガス流通手段により供給される案内ガスと共に、吸引し、これによって縦型炉芯管内壁における炭素繊維質物の堆積、及びこれによる管閉塞を防止するという作用を有する。

このような作用を有する炭素繊維質物製造装置の一例を図 2 に示す。なお、図 2 に示される炭素繊維質物製造装置は一例であって、この発明はこの図 2 に示される装置に限定されるものではない。

図 2 に示される装置の各符号は、図 1 の符号と同じである。

—縦型反応手段—

このような作用を発揮させるための縦型反応手段は、好適には、軸線に直交す

る方向における内部断面形状が軸線方向に沿って同じに形成されてなる、例えば円筒状或いは角筒状の縦型炉芯管を有する。

この縦型炉芯管 11 は、キャリアガスと共に供給された触媒金属源と炭素源ガスとを熱分解させて反応領域で炭素繊維質物を形成させ、かつ成長させる反応管としての機能を有する。

この炭素繊維質物製造装置においても、前記気相成長炭素繊維製造装置の所で説明した触媒金属源、助触媒、及び炭素源ガスを使用することができる。また、炭素源ガス及び触媒金属源の全混合ガスに占める割合は前述の割合が好ましい。

また、炭素繊維質物が生成する時に太さ成長すると熱分解炭素が多く含有されることから、熱分解炭素の析出のない、細かくて黒鉛化度の高い気相成長炭素繊維あるいはこの気相成長炭素繊維よりも径の小さなカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブを得るためには、炭素源の濃度を小さくし、触媒金属源の濃度を大きくするのが良い。

この炭素繊維質物製造装置においても、気相成長炭素繊維製造装置の所で説明した公知のキャリアガスを採用することができる。

この炭素繊維質物製造装置におけるキャリアガス供給ノズル、原料供給ノズル、及び冷却用ジャケットの取り付け位置は、気相成長炭素繊維製造装置の所で説明したのと同様である。

また、ガス整流手段についても、気相成長炭素繊維製造装置の所で説明した公知の手段を採用することができる。

この縦型反応手段における縦型炉芯管の内部が、炭素源ガスと触媒金属源、特に有機金属化合物との分解反応及び炭素繊維質物を生成させる反応を行わせるために、気相成長炭素繊維製造装置の所で説明したのと同様に加熱手段により加熱される。

この発明に係る炭素繊維質物製造装置によって、炭素繊維質物として、気相成長炭素繊維、及びこれよりもさらに径の小さなカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブを製造するのであれば、均熱領域における加熱温度として、気相成長炭素繊維を製造する際の公知の加熱温度を採用することができる。

また、炭素繊維質物の中でもカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノ

チューブは、触媒金属源が分解して生成する触媒金属の粒子が熔融液滴状態であるときに生成する傾向がある。なお、触媒金属の粒子が固体粒子であるときには魚骨状（あるいは円錐積層状）の炭素繊維質物が生成することが観察されている。

したがって、金属固体粒子の融点は金属固体粒子の径が小さい程低下するから、形成される金属固体粒子の直径に応じて加熱温度が決定される。使用される触媒金属源の種類、製造しようとする炭素繊維質物の直径等に応じた融点よりも高い加熱温度範囲が決定されるであろうから、一律に加熱温度を規定するわけにはいかないが、多くの場合、反応領域における加熱温度は、900～1300℃、特に1000～1200℃が好ましいとされる。また、炭素源の分解温度と加熱温度との差が大きすぎると、反応領域で生成した炭素繊維質物の表面に熱分解炭素が沈着乃至積層し、これによって径の大きな炭素繊維質物が形成されてしまうから、特に直径が小さいカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブ、例えば直径が10nm以下の炭素繊維質物を製造しようとするときには、炭素源の分解温度よりも300～500℃高い温度の加熱温度であることが、望ましい。要するに触媒金属と炭素源とが接触したときに炭素が生成するに十分な温度であればよい。

なお、一般に加熱温度が低いと、前述したように、魚骨構造（例えば炭素格子面が円錐状に積層し、軸線に沿った断面が魚骨状に観察される構造を挙げることができる。）を有する炭素物質、あるいは炭素格子面が繊維軸に直交して積層したりボン状の炭素物質が得られてしまう。

縦型炉芯管、加熱手段及び原料供給手段を備えた反応炉として、特開平9-78360号公報、特開平9-229918号公報及び特開平9-324325号公報等における実施例に記載された反応炉を好適に採用することができる。

－排出手段－

この排出手段は、前記縦型反応手段における縦型炉芯管中の反応領域で形成された炭素繊維質物を、排出ガス及び案内ガスと共に、開口部から取り込んで縦型炉芯管外に排出する排出管を備える。

排出管を備えた排出手段の一具体例が図2に示される。図2において、排出管

31の上部が縦型炉芯管11内に挿入され、縦型炉芯管11における反応領域近傍に排出管31の開口部が臨むように排出管31が位置決めされ、排出管31の他端部は排気装置及び収集装置に結合される。

この排出管は、縦型炉芯管中の反応領域で形成された炭素繊維質物が管内壁に付着する以前に、生成した炭素繊維質物を開口部から吸い込むことができるという機能が発揮されるならば、その開口部の位置は特に制限がなく、例えば、(1)図3に示されるように、縦型炉芯管11の下端部に排出管31の上方開口部31Aが臨むように排出管31を配置することもできるし、(2)反応領域に臨んではないが、反応領域で生成した炭素繊維質物例えばカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブが温度低下領域における管壁に到達する前にその炭素繊維質物を取り込むことのできる温度低下領域における適宜の位置に排出管の上方開口部があるように排出管を配置することもできるが、(3)縦型炉芯管の内部に排出管を挿入し、反応領域に臨んで上方開口部が位置するように排出管を配置することもできる。温度低下領域に上方開口部が位置するように排出管を縦型炉芯管内に挿入する場合、均熱温度よりも200℃低い温度領域、好ましくは100℃低い温度領域に上方開口部が位置するように排出管を配置するのが良い。

排出管31の位置としては、前記(3)の場合が好ましい。この場合、原料ガスが縦型炉芯管11の内壁に到達する可能性が低くなる。

排出管31の中心軸線が縦型炉芯管11の中心軸線と一致するように、排出管31を縦型炉芯管11に対して配置することが、好ましい。また、排出管31の中心軸線に直交する平面における断面形状は、縦型炉芯管の中心軸線に直交する平面における断面形状と同形であるのが好ましい。通常の場合、縦型炉芯管31は円形の管体であり、排出管11も円形の管体である。

この場合に、排出管31が縦型炉芯管11内に挿入されるとき、排出管31における上方開口部以外の挿入部位（すなわち、パイプ部分）の内径が縦型炉芯管11の内径の $1/10 \sim 3/4$ 、好ましくは $1/8 \sim 2/3$ 、最も好ましくは $1/4 \sim 1/2$ であるのが、望ましい。このような比率にある排出管31であると、縦型炉芯管11の内壁における気流線速度が好適になって、縦型炉芯管11内

での気流が乱されなくて済む。

排出管 3 1 における前記上方開口部の形状は、気相成長炭素繊維製造装置の所で説明したように、漏斗状、風洞用収縮ノズルとして知られている形状、又はレジューサーの形状に形成するのが好ましい。

また、排出管 3 1 の開口端縁部の外径は、先に記載した排出管 3 1 直管部内径と炉芯管内径との比率関係に、前記開口端縁部内径と排出管直管部内径との比率関係に加え、更に排出管開口端縁部の肉厚を加えることによって決定される（肉厚は通常 1 ～ 10 mm 程度）。しかし、肉厚が特別厚い場合や開口端縁部が特殊な形状の場合、更には炉芯管内に排出管が複数本設けられる様な場合においても、案内ガスを流すスペースを得る為、排出管 3 1 の開口端縁部外側と炉芯管 1 1 内壁との間隙は、最も狭い処で 5 mm 以上あるのが好ましい。

この排出手段は、前記排出管 3 1 内のガスを排出する排気装置を備えると共に、排出管 3 1 内に吸い込まれた炭素繊維質物を収集する収集装置に結合されるのが好ましい。

前記排気装置及び前記収集装置は、気相成長炭素繊維製造装置で使用したのと同じものを採用することができる。

－案内ガス流通手段－

ここで用いる案内ガス流通手段は、気相成長炭素繊維製造装置で使用したのと同じものを採用することができる。

案内ガス流通手段 4 0 の一例は、図 2 に示されるように、ガス均一供給槽 4 1 と、このガス均一供給槽 4 1 内に案内ガスを導入する案内ガス導入管 4 2 と、ガス均一供給槽 4 1 内のガスを整流しつつ排出管 3 1 の上方開口部 3 1 A に案内ガスを案内するフロー調整部 4 3 とを有する。

フロー調整部 4 3 は、ガス均一供給槽 4 1 に案内ガスの旋回流が発生しているときには、排出管の上方開口部に、案内ガスを排出管の中心軸に平行な上昇気流に調整する機能を有し、また、原料供給ノズル 1 0 と排出管の上方開口部 3 1 A との間で反応ガス流に旋回が生じているときには、その反応ガスの旋回を打ち消して直下流が形成されるように案内ガスを旋回させる機能を持たせることもできる。

ガス均一供給槽 4 1 の内容積が十分に大きく、また案内ガス供給管 4 2 のガス均一供給槽 4 1 における開口部がフロー調整部から十分に離れた位置、例えばガス均一供給槽 4 1 の底面近傍にある場合に、図 3 に示されるように、上方開口部 3 1 A が縦型炉芯管の下端開口部近傍に位置するときは、ガス均一供給槽 4 1 の上部がフロー調整部 4 3 の機能を発揮する。

案内ガス流通手段において、気相成長炭素繊維製造装置で使ったのと同じく整流板 4 4 及び邪魔板 4 5 を配置することができる。案内ガスとして、気相成長炭素繊維製造装置で使ったのと同じ案内ガスを採用することができる。

－炭素繊維質物付着防止装置－

炭素繊維室物製造装置における排出手段及び案内ガス供給手段の組み合わせが、この発明における炭素繊維質物付着防止装置である。

－炭素繊維質物製造装置の運転－

この炭素質物製造装置は、例えば、以下のようにして運転される。図 2 に示されるように、案内ガス導入管 4 2 からガス均一供給槽 4 1 内に案内ガスを導入すると、ガス均一供給槽 4 1 内では、その容積にもよるが、通常、排出管 3 1 を中心とする案内ガスの旋回流が発生することがある。

一方、エジェクター 3 3 によって排出管 3 1 内のガスが排出管の下方開口部から排出されていく。したがって、排出管 3 1 の上方開口部 3 1 A の外部から内部へと気体が吸い込まれる。

排出管 3 1 の上方開口部 3 1 A 近傍では上方開口部 3 1 A の内部に気体が吸い込まれるから、ガス均一供給槽 4 1 内の案内ガスが上方へと吸い上げられる。ガス均一供給槽 4 1 内の案内ガスが上昇する際にフロー調整部 4 3 により、旋回流が消失して排出管 3 1 の中心軸線に平行な上昇気流が形成される。

一方、縦型炉芯管 1 1 内が電気炉 1 5 により加熱される。この場合、電気炉 1 5 による加熱により、縦型炉芯管 1 1 の中央部が反応領域となって均一な高温度に維持され、その上部及び下部の領域では温度が低下している。縦型炉芯管 1 1 の上部に設けられた原料供給ノズル 1 0 からキャリアーガスと共に炭素源ガス及び触媒金属源とが縦型炉芯管 1 1 内に供給される。前記原料供給ノズル 1 0 は反応領域に臨んで配置されているので、前記原料供給ノズル 1 0 から噴出した原料

ガス中の炭素源ガス及び触媒金属源は直ちに分解して触媒金属を核とする炭素繊維質物が反応領域で生成する。冷却ガス供給ノズル 1 3 及びキャリアーガス供給ノズル 1 4 からキャリアーガスが縦型炉芯管 1 1 の内壁に沿って環状に下降流通する。したがって、反応領域で発生した炭素繊維質物が、このキャリアーガスに阻まれて直ちに管壁に付着するのが、防止される。

反応領域で形成された炭素繊維質物が落下していき、排出管 3 1 の上方開口部 3 1 A 近傍に至ると、案内ガスと共に上方開口部 3 1 A 内に吸い込まれる。吸い込まれた炭素繊維質物は、排出管 3 1 の中心軸線に集約されて、排出管 3 1 内を案内ガスと共に搬送され、最終的には収集装置で収集される。

ところで、反応領域で生成した炭素繊維質物は、排出管 3 1 の上方開口部に至る途中で、条件によっては、太さ成長をすることがある。前記上方開口部 3 1 A が反応領域と称される加熱温度の均一な領域に開口していると、生成した炭素繊維質物は太さ成長をすることなく上方開口部 3 1 A 内に吸い込まれるから、その炭素繊維質物はカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブとなって収集される。反応領域に上方開口部が位置していなくても、キャリアーガスの流速が大きいと、反応領域で形成された炭素繊維質物が太さ成長をする時間が十分に与えられないので、その炭素繊維質物はカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブのままで上方開口部 3 1 A 内に吸い込まれ、収集される。

反応領域で生成した炭素繊維質物が排出管 3 1 の上方開口部 3 1 A 内に吸い込まれるまでに太さ成長をする場合には、その炭素繊維質物はカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブ以外の気相成長炭素繊維として製造され、収集される。

この発明における炭素繊維質物は、気相法で生成された微細炭素繊維であって、好ましくは直径が約 100 nm 以下、さらには 50 nm 以下であり、その中心部には中空コア部が繊維軸に沿って存在し、この中空コア部を囲繞するように、単層又は複数層の炭素格子面が年輪状に平行に形成され、しかもその格子面間隔 d_{002} が 0.336 ~ 0.360 nm の範囲内にある構造を有する。したがって、炭素繊維質物には、所謂カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーを含む。

実施例

(実施例 1)

図 2 に示される炭素繊維質物製造装置を用いて、以下の条件でカーボンナノファイバーを製造した。

(1) 縦型炉芯管 11

- ・ 内径：9 cm、外径：10 cm、長さ：2 m の炭化珪素製パイプ
- ・ 原料供給ノズルから下端開口部までの長さ：100 cm、
- ・ 縦型炉芯管内温度分布：

原料供給ノズルから下方 80 cm までの領域（均熱部）の温度：1120～1100℃、前記均熱部から下方 20 cm までの領域（温度低下領域）の温度：1100～900℃

- ・ 原料ガス組成：フェロセン 0.12 モル%、チオフェン 0.10 モル%、トルエン 5.80 モル%、水素 93.98 モル%、
- ・ 原料供給ノズルからのガス供給量：2.60 リットル/分、
- ・ 冷却ガス供給ノズルからのキャリアガス（水素ガス）のガス供給量：8.0 リットル/分、
- ・ キャリヤーガス供給ノズルからのキャリアガス（水素ガス）のガス供給量：7.0 リットル/分、

(2) 排出管

- ・ 排出管の上方開口部から下端開口部までの長さ：120 cm、
- ・ 排出管の上方開口部の縁辺と高さに上端部を有する整流板の長さ：5 cm、
- ・ 整流板の枚数：4 個、
- ・ 整流板の配置状態：排出管の中心軸線を中心とする放射状に配置、
- ・ 原料供給ノズルから排出管の上方開口部までの長さ：80 cm
- ・ 排出管の内径：4 cm、
- ・ 排出管の上方開口部の内径：4.4 cm、
- ・ 排出管の下端開口部における圧力：－3 mm 水柱、
- ・ 駆動ガス供給ノズルからの駆動ガス（空気と窒素の混合物）噴出速度：前記圧力になるように調整、

(3) 案内ガス供給手段

- ・ガス均一供給槽の内径：20 cm、
- ・ガス均一供給槽の容積：15 リットル、
- ・案内ガス供給ノズルからの案内ガス（窒素）の供給量：15 リットル／分。

上記条件にて気相成長炭素繊維製造装置を用いて、5時間の連続運転が実施された。その結果、直径が20 nm、内径が5 nm、及びd002が0.360 nmであるカーボンナノファイバーを23 g得ることができた。

(比較例)

一方、排出管を用いない外は、実施例1と条件及び装置構成が同じである炭素繊維質物製造装置を用いて炭素繊維質物の製造を行った。この場合、最初から繊維状物が炉芯管下端開口部全体わたって蜘蛛の巣状に付着し、炉芯管内圧力が大きく変動した。この状態で約10分間運転した時、炉芯管内圧力が30 mm水柱以上に上昇したので運転を停止し、窒素置換して装置を解放した。

その結果、縦型炉芯管の下端開口部の蜘蛛の巣状に気相成長炭素繊維が付着したのみでなく、反応温度域の炉芯管壁に大量の気相成長炭素繊維が付着していた。下端開口部の炭素質物質重量は0.1 g以下と少量で、その直径は20～200 nmの範囲でばらついていて、また、反応温度領域の壁に付着していた気相成長炭素繊維は約1 gあったが、その直径は殆ど100 nm～400 nmと太いものであって目的とする50 nm以下の繊維は皆無に近かった。

したがって、この炭素繊維質物製造装置においては、排出管の役割がきわめて重要である。

(実施例2)

図1に示される気相成長炭素繊維製造装置を用いて、以下の条件でカーボンナノファイバーを製造した。

(1) 縦型炉芯管11

内径：90 mm、外径：100 mm、長さ：2 mの炭化珪素製パイプ。

縦型炉芯管内温度分布：

上端～60 cmの温度：250～1120℃の温度勾配。

60～160 cmの温度：1120℃でほぼ均熱。

160cm～下端の温度：1120～600℃の温度勾配。

(2) 原料供給ノズル10

内径が14mmであり、長さが1mであるSUS304製の原料供給ノズル10の外側にSUS304製の冷却用ジャケット12が、同心円状に装着してなる二重管構造を形成していた。冷却用ジャケット12の外径は40mmであった。原料供給ノズル10内を原料ガスが流れ、原料供給ノズル10の外周面と冷却用ジャケット12の内周面との環状の空間を冷却ガス、例えば空気または窒素が流通することによって原料供給ノズル10内を流通する原料ガスの温度が約400℃になるように制御された。なお、冷却用ジャケット12内を流れる冷却ガスは、冷却ガス排出口13Aから排出された。

冷却用ジャケット12の外周面と炉芯管11の内壁との間には、整流用の耐熱金属ハニカムが装填された。

この原料供給ノズル10の先端が炉芯管上端から60cmになるように、原料供給ノズル10が縦型炉芯管11に設置された。

(3) 排出管31

直管部：内径40mm、肉厚4mm、長さ2mの炭化珪素製パイプ。

排出管31の上部に、上端内径が43mmであり、下端内径が40mmであり、長さが50mmである炭化珪素製のレジューサーが、嵌合された。レジューサーには、その外側に、外径88mmである肉厚4mmの炭化珪素製の整流板44（長さ50mm）が、放射状に、4枚取り付けられた。

原料供給ノズル10の先端から排出管31の上端までの距離：30cm（縦型炉芯管上端から90cmであった。）。

排出管31は、縦型炉芯管11の下端に直結する案内ガス供給手段40のガス均一供給槽41の底部から下に約65cm突き出た位置に、下端開口部が位置するように、設置されて成る。

排出管31の下端の周囲に設けられたエジュークター33に希釈用窒素100リットル/分（20℃）を流しながら、大量の空気と共にバグフィルター型集塵機（図示せず。）へ吸い出し、フィルター上にカーボンナノファイバーを得た。

(4) 案内ガス供給手段40

ガス均一供給槽 41 の内径：20 cm、

ガス均一供給槽 41 の容積：15 リットル、

案内ガス（窒素）の供給量：16 リットル／分（20℃）

案内ガス均一供給槽内の圧力：-6 mm水柱。

（5）その他の条件

原料ガス組成：フェロセン0.12モル%、チオフェン0.10モル%、トルエン5.80モル%、水素93.98モル%、

原料供給ノズル10からのガス供給量：2.60リットル／分（20℃）

キャリアーガス供給ノズル14からのキャリアーガス（水素ガス）のガス供給量：12.0リットル／分（20℃）

原料供給ノズル10からの吹き出し速度：64.6 cm／秒（400℃）

（この速度で排出管10の上端（30 cm）にガスが到達すると仮定すると、ガスの滞在時間は0.46秒であった。）

原料ガスとキャリアーガスと案内ガスとを合計したガスの排出管中の速度：186.6 cm／秒（1120℃）

この速度で均熱部（100 cm）をガスが通過すると仮定すると、ガスの滞在時間は0.38秒であった。したがって、反応時間は合計0.84秒とされた。

上記条件の気相成長炭素繊維製造装置を用いて、6時間の連続運転をした。その結果、直径が15～20 nm、内径が4～5 nm、及び d_{002} が0.35 nmのカーボンナノファイバーを30 g得ることができた。

（実施例3）

実施例2と実質的に同様の装置で、以下の条件のみを変更してカーボンナノファイバーを製造した。

（1）縦型炉芯管11

縦型炉芯管11の内部における温度分布：

上端～60 cmの温度：270～1180℃の温度勾配、

60～160 cmの温度：1180℃でほぼ均熱、

160 cm～下端の温度：1180～650℃の温度勾配。

（3）排出管31

原料供給ノズル 10 の先端から排出管 31 の上端までの距離：10 cm（縦型炉芯管 11 の上端から排出管 31 の上端までの距離：70 cm）。

原料供給ノズル 10 からの吹き出し速度：64.6 cm/秒（400℃）

この速度で排出管 31 の上端（10 cm）にガスが到達すると仮定すると、ガスの滞在時間は0.15秒であった。

原料ガスとキャリアーガスと案内ガスとを合計したガスの排出管中における速度：194.6 cm/秒（1180℃）

この速度で均熱部（100 cm）を通過すると仮定すると、ガスの滞在時間は0.46秒であった。したがって、反応時間は合計0.61秒とされた。

上記条件の気相成長炭素繊維製造装置を用いて、4時間の連続運転をした。その結果、直径が8～30 nmであり、内径が2～5 nmであり、及び $d_{0.02}$ が0.36 nmであるカーボンナノファイバーを40 g得ることができた。

（実施例 4）

実施例 1 の気相成長炭素繊維製造装置において、原料供給ノズル 10 及び排出管 31 が各 3 本であり、排出ガス回収装置を連結したことを主たる相違点とするものの外は前記実施例 2 におけるのと実質的に同様の気相成長炭素繊維製造装置を使用して、以下の条件でカーボンナノファイバーを製造した。

（1）縦型炉芯管

縦型炉芯管の内部における温度分布：

上端～60 cmの温度：230～1150℃の温度勾配、

60～160 cmの温度：1150℃でほぼ均熱、

160 cm～下端の温度：1150～650℃の温度勾配。

（2）原料供給ノズル

内径が12 mmであり、長さが80 cmである SUS 304 製の原料供給ノズルの外側に SUS 304 製の冷却用ジャケット 12 が、同心円状に装着してなる二重管構造を形成していた。冷却用ジャケットの外径は36 mmであった。原料供給ノズル内を原料ガスが流れ、原料供給ノズルの外周面と冷却用ジャケット 12 の内周面との環状の空間を冷却ガス、例えば空気または窒素が流通することによって原料供給ノズル内を流通する原料ガスの温度が約400℃になるように制

御された。

このように原料供給ノズル、及び冷却用ジャケットとが一体となった二重管構造体を一組として、三組の二重管構造体が、この二重管構造体相互の中心線間の距離が39 mmとなるように、かつ前記二重管構造体の中心が正三角形の頂点となるように、縦型炉芯管の頂部に配置された。また、縦型炉芯管の内壁と前記二重管構造体における冷却用ジャケットの外周との間には、整流用の耐熱金属ハニカムが装填された。この耐熱金属ハニカムの下端と三組の二重管構造体の下端とが一致するように、耐熱金属ハニカムが設計された。この二重管構造体の下端が、炉芯管上端から50 cmになる様に設置された。

(3) 排出管

直管部：内径28 mm、肉厚3 mm、長さ2 mの炭化珪素製パイプ。

排出管の上部に、上端内径が31 mmであり、下端内径が28 mmであり、長さが50 mmである炭化珪素製のレジューサーが、嵌合された。レジューサーには、その外側に、幅15 mmであり、長さが50 mmであり、肉厚が4 mmである炭化珪素製の整流板が、放射状に、2枚取り付けられた。

このような構造を有する3本の排出管が、前記二重管構造体に、1:1対応で、縦型炉芯管内に配設された。前記二重管構造体における原料供給ノズルの先端開口部と排出管の開口部との距離は20 cmであり、縦型炉芯管の上端から排出管の開口部までの距離は70 cmであった。

排出管は、縦型炉芯管の下端に直結する案内ガス供給手段のガス均一供給槽の底部から下に約45 cmの位置に、下端開口部が突き出るように、設置されて成る。

この3本の排出管の下端は排出ガス回収装置に結合される。この排出ガス回収装置は、3本の排出管の下端が結合されたところの、密閉された2 m²のSUS容器と、このSUS容器内であって、3本の排出管の下より10 cmの位置に配置された目開き約1 mmのSUSメッシュ移動型フィルターと、このSUSメッシュ移動型フィルターの下方約10 cmの位置に吸い出し口を持つように設置された、200リットル/分の排気ファンと、微差圧計と連動する排気ファンと、この容器を通過してから回収されるところの、未反応物を含むキャリアガスと

案内ガスとを回収するガス回収タンクとを備えて成る。

カーボンナノファイバーの付着したSUSメッシュ移動型フィルターは、SUS容器における排出管直下の位置から所定の場所に移動することができ、その移動中にブラシでカーボンナノファイバーを掃き落としてこのカーボンナノファイバーを回収し、回収後に再び排気管直下の位置に戻ることができるように形成されて成る。

(4) 案内ガス供給手段

ガス均一供給槽41の内径：20cm、

ガス均一供給槽41の容積：15リットル、

案内ガス（窒素）の供給量：16リットル／分（20℃）

案内ガス均一供給槽内の圧力：－6mm水柱。

(5) その他の条件

原料ガス組成：フェロセン0.06モル%、チオフェン0.04モル%、トルエン5.90モル%、水素94.00モル%、

原料供給ノズルからのガス供給量：1.50リットル／分、

キャリアーガス供給ノズルからのキャリアーガス（水素ガス）のガス供給量：9.0リットル／分、

原料供給ノズルからの吹き出し速度：50.8cm／秒（400℃）

この速度で排出管の上端にガスが到達すると仮定すると、ガスの滞在時間は0.39秒であった。原料ガスとキャリアーガスと案内ガスとを合計したガスの排出管中における速度は124.7cm／秒（1150℃）であった。

この速度でガスが均熱部（100cm）を通過すると仮定すると、そのガスの滞在時間は0.72秒であった。したがって、反応時間は合計1.11秒とされた。

上記条件の気相成長炭素繊維製造装置を用いて、30分間の連続運転をした。その結果、直径が5～20nmであり、内径が2～5nmであり、 d_{002} が0.35nmであるカーボンナノファイバーを10g得ることができた。

(実施例5)

図2に示される気相成長炭素繊維製造装置を用いて、以下の条件でカーボンナ

ノファイバーを製造した。

(1) 縦型炉芯管 11

縦型炉芯管内温度分布：

上端～60 cmの温度：100～600℃の温度勾配。

60～160 cmの温度：600℃でほぼ均熱。

160 cm～下端の温度：600～500℃の温度勾配。

(2) 原料供給ノズル 10

実施例2におけるのと同様であり、原料供給ノズル10から供給される原料ガスの温度が100℃になるように制御された。

(3) 排出管 31

バグフィルター型集塵機を用いる代わりに100メッシュ金網上に微細気相成長炭素繊維を捕集するようにした外は、実施例2におけるのと同様である。

(4) 案内ガス供給手段 40

実施例2におけるのと同様である。

(5) その他の条件

原料ガス組成：鉄ペンタカルボニル1モル%、一酸化炭素75モル%、水素24モル%、

原料供給ノズル10からのガス供給量：1.2リットル/分(20℃)

キャリアーガス供給ノズル14からのキャリアーガス(水素ガス)のガス供給量：10.8リットル/分(20℃)

原料供給ノズル10からの吹き出し速度：16.5 cm/秒(100℃)

(この速度で排出管10の上端(30 cm)にガスが到達すると仮定すると、ガスの滞在時間は1.82秒であった。)

原料ガスとキャリアーガスと案内ガスとを合計したガスの排出管中の速度：82.5 cm/秒(600℃)

この速度で均熱部(100 cm)をガスが通過すると仮定すると、ガスの滞在時間は0.85秒であった。したがって、反応時間は合計2.67秒とされた。

上記条件の気相成長炭素繊維製造装置を用いて、30分間の連続運転をした。その結果、約2 gの気相成長炭素繊維が得られた。この気相成長炭素繊維をSE

M・TEMによる観察の結果、黒鉛網面が繊維軸に直角でリボン状であり、長径が10～40 nmである炭素繊維を主として、外径30 nm前後で内径が5～8 nmであり、繊維軸に45度の黒鉛網面を持つ炭素繊維が数多く発見され。極僅かではあるが、黒鉛網面が繊維軸に平行で、しかも中空であり、外径が10 nm程度のカーボンナノチューブも観察された。このカーボンナノチューブを含む微細気相成長炭素繊維をX線回折により分析すると、 d_{002} が0.34 nmであった。

産業上の利用可能性

この発明によると、縦型炉芯管の下方が炭素繊維、特にカーボンナノファイバー等の炭素繊維質物で閉塞されることがなく、したがって、効率的に炭素繊維質物の連続生産を実現することができ、しかも装置全体が大型化することのない気相成長炭素繊維製造装置及び炭素繊維質物製造装置を提供することができる。

この発明によると、縦型炉芯管の閉塞現象が極力低減されることにより長期連続運転の可能な気相成長炭素繊維製造装置及び炭素繊維質物製造装置を提供することができる。

この発明によると、炭素繊維質物、特に年輪状の構造を有する炭素繊維、とりわけ気相成長炭素繊維よりもさらに径の小さな年輪状構造を有するカーボンナノファイバー及び／又はカーボンナノチューブを、連続的に効率良く製造する方法乃至装置を提供することができる。

この発明の気相成長炭素繊維製造装置によると、排出管の開口部が、縦型炉芯管における原料供給ノズルの先端開口部に臨むように、排出管が縦型炉芯管内に挿入されているので、原料供給ノズルの外周部を冷却されることにより温度の低い原料ガスが縦型炉芯管の反応領域に供給されても、直ちに原料ガスが加熱され、分解されて、気相成長炭素繊維が効率良く形成される。

この発明によると、気相成長炭素繊維を製造する際に、縦型炉芯管内が内壁の付着物の堆積による閉塞を防止することのできる気相成長炭素繊維付着防止装置を提供することができる。

この発明によると、直径が約100 nm以下、さらには50 nm以下であり、

その中心部には中空コア部が繊維軸に沿って存在し、この中空コア部を囲繞するように、単層又は複数層の黒鉛網面が年輪状に平行に形成され、しかもその格子面間隔 d_{002} が $0.336 \sim 0.360$ nmの範囲内にある構造を有するところの、所謂カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーを含む気相成長炭素繊維を提供することができる。

請求の範囲

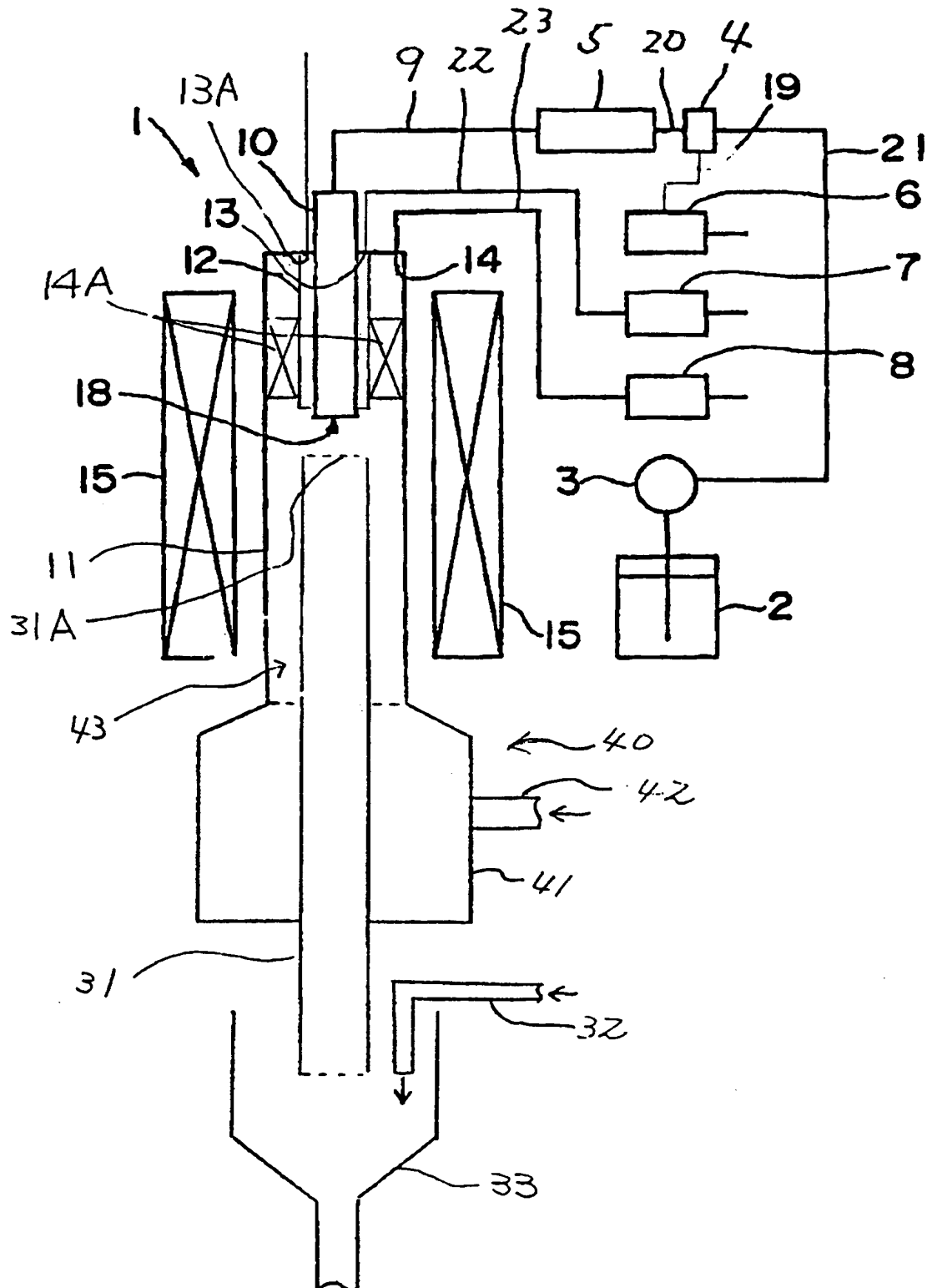
1. 炉芯管内に炭素源ガスと触媒金属源とを含む原料を供給する原料供給手段と前記触媒金属源及び炭素源ガスを熱分解して炭素繊維質物を生成させる反応領域とを有する反応手段と、前記原料供給手段及び前記反応領域のいずれかに臨んで配置され、前記炭素繊維質物と、炭素源ガス及び触媒金属源との少なくともいずれかを開口部から取り込んで、反応手段外に炭素繊維質物を排出する排出管を有する排出手段と、前記原料とは向流する方向で前記排出管の開口部へと流通し、次いで前記排出管内を流通する案内ガスを供給する案内ガス供給手段とを備えて成ることを特徴とする炭素繊維質物製造装置。
2. 前記炉芯管は、上部に前記原料供給手段を、下部に前記排出手段を備えてなる縦型炉芯管であることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維質物製造装置。
3. 請求項1又は2の炭素繊維質物製造装置の炉芯管における反応領域において、触媒金属源と炭素源ガスとを熱分解することにより形成された炭素繊維質物を、案内ガス供給手段により供給された案内ガスと共に、排出手段における排出管の開口部から吸引し、収集することを特徴とする炭素繊維質物の製造方法。
4. 請求項1又は2における炭素繊維質物製造装置の炉芯管の一端に配置された原料供給手段のノズルから供給される触媒金属源と炭素源ガスとを、案内ガス供給手段により炉芯管と前記排出管との間隙を流通する案内ガスと共に、前記ノズルの先端開口部に臨んで配置された前記排出管の開口部内に、取り込んで、炉芯管内における反応領域に配置された排出管にて、熱分解することにより炭素繊維質物を製造することを特徴とする炭素繊維質物の製造方法。
5. 炉芯管の一端に配置された、炉芯管内に炭素源ガスと触媒金属源とを供給する原料供給手段、前記触媒金属源及び炭素源ガスを熱分解して炭素繊維質物を生成させる反応領域のいずれかに臨んで配置され、前記炭素繊維質物、炭素源ガス、及び触媒金属源の少なくともいずれかを開口部から取り込んで反応手段外に排出する排出管を有する排出手段と、前記炉芯管の他端から前記排出管の開口部へ流通し、次いで前記排出管内に流通する案内ガスを供給する案内ガス供給手段

とを備えて成ることを特徴とする炭素繊維質物付着防止装置。

6. 触媒金属源及び炭素源ガスを熱分解する炉芯管の反応領域で形成されてなる炭素繊維質物であって、前記反応領域に臨む排出管の周側面に沿って上昇して前記排出管の開口部から排出管の内部へと吸引される案内ガスと共に、排出管内に前記反応領域から送り込まれ、収集されて成ることを特徴とする炭素繊維質物。

7. 炉芯管の一端に設けられた、原料供給手段のノズルから供給される炭素源ガスと触媒金属源とを、前記炉芯管内に挿入配置された排出管の、前記ノズルの先端開口部に臨んで近接して配置された開口部内に、案内ガス供給手段により炉芯管と前記排出管との間隙を上昇する案内ガスと共に、取り込んで前記炭素源ガスと触媒金属源とを分解させることにより得られて成ることを特徴とする炭素繊維質物。

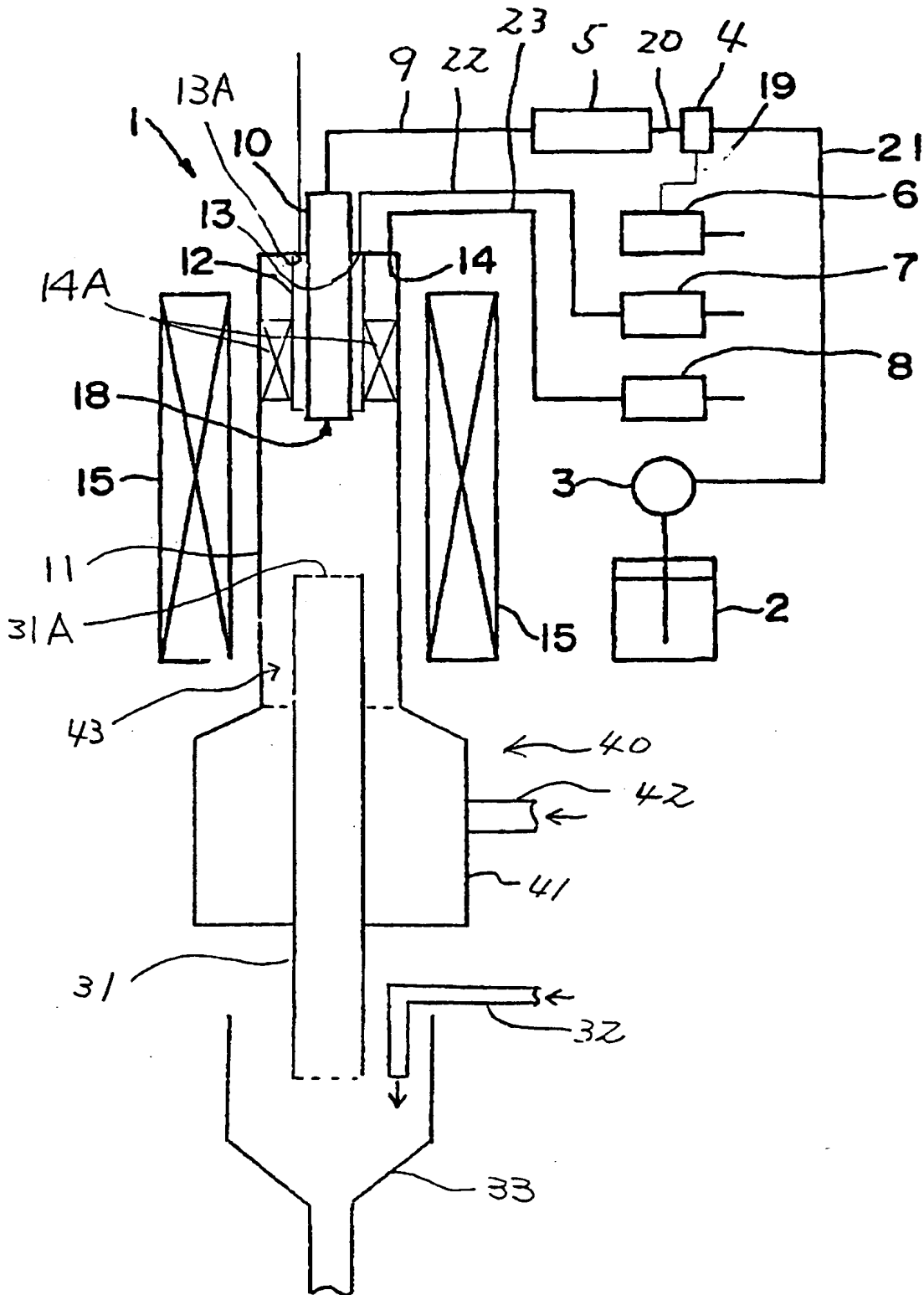
図 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

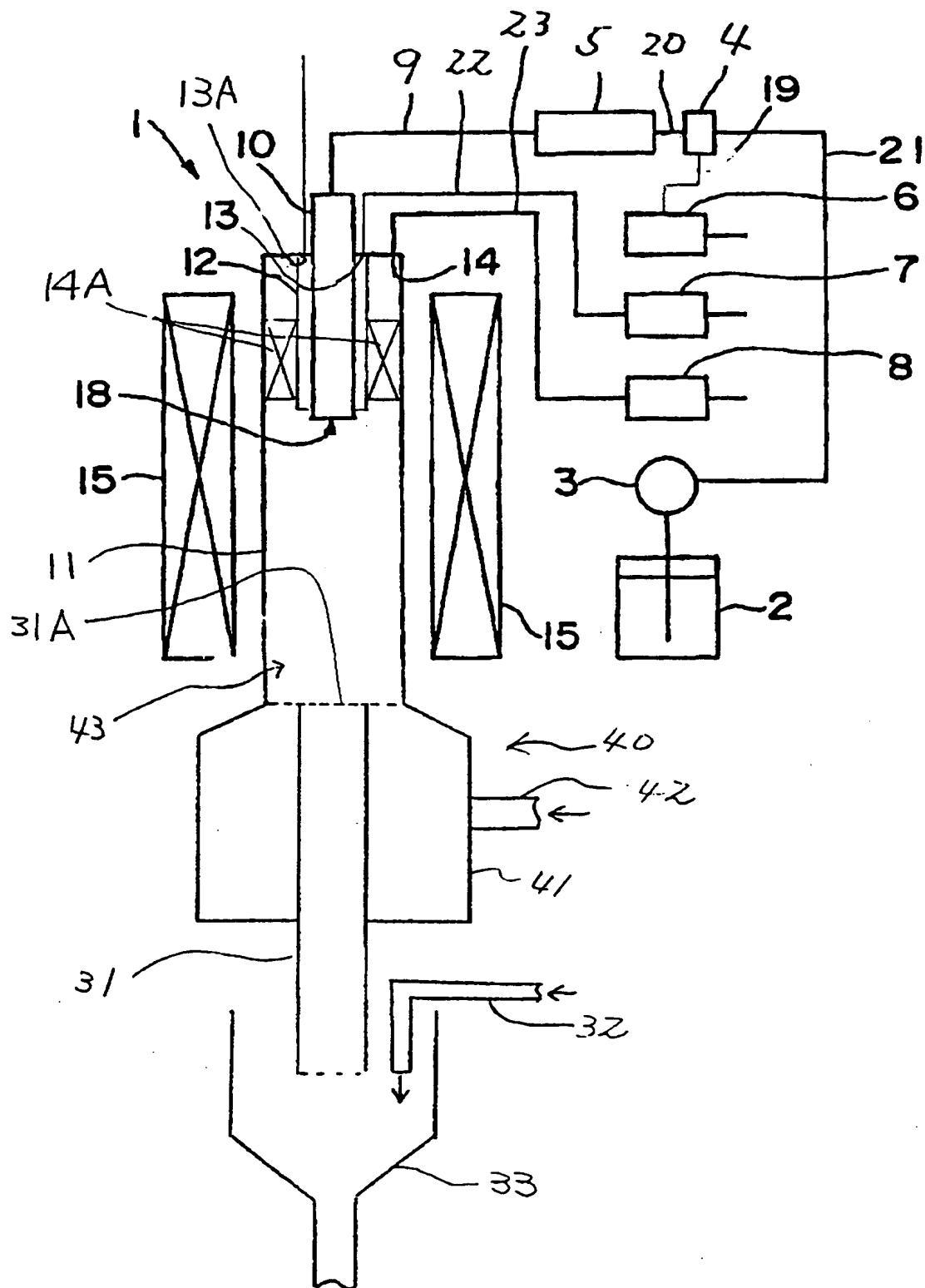
116
2/6

図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 4

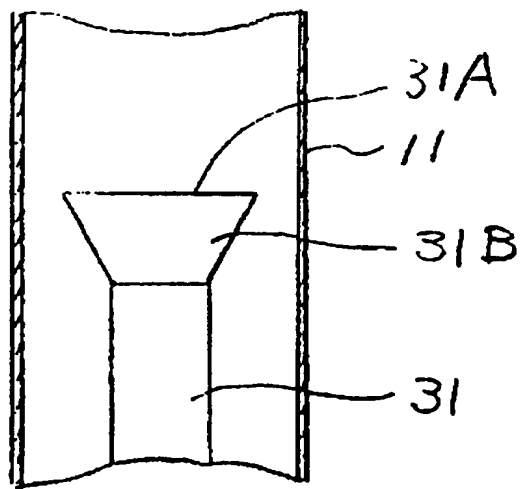
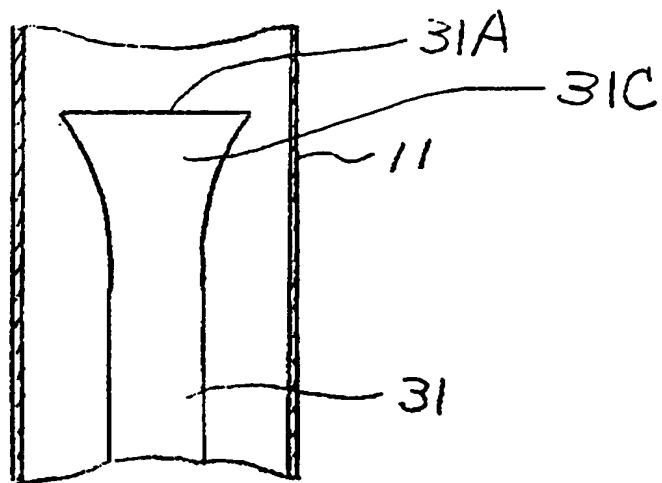


図 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 6

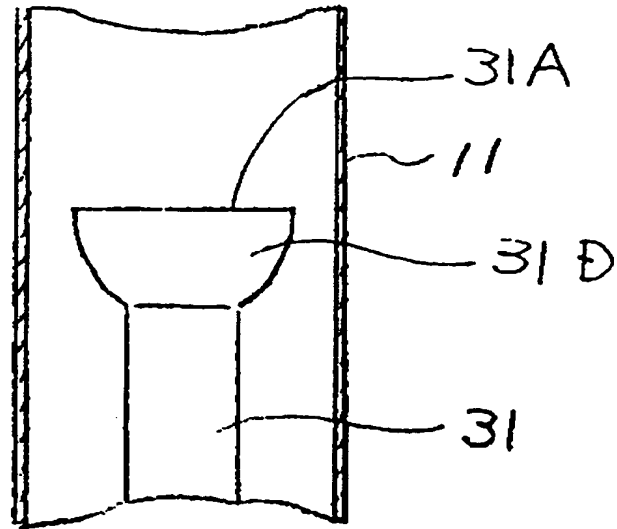
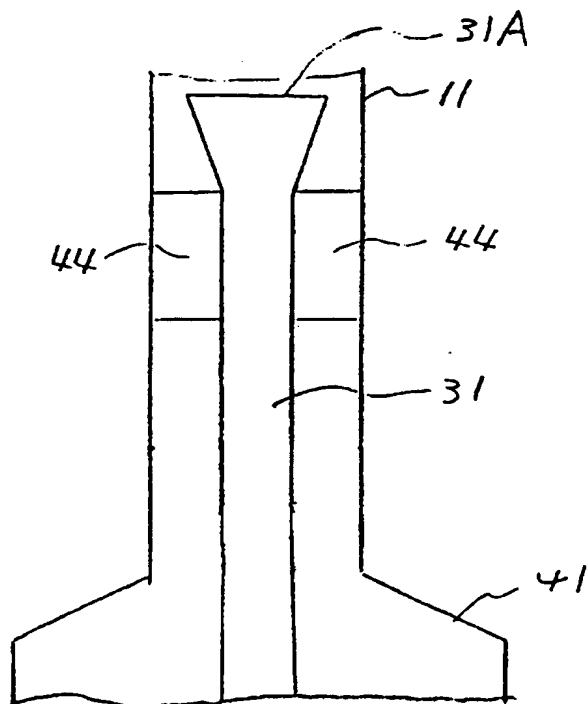


図 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 8

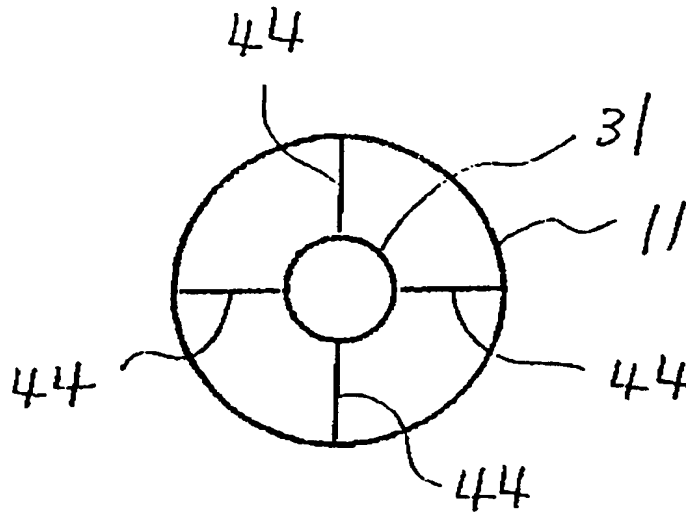
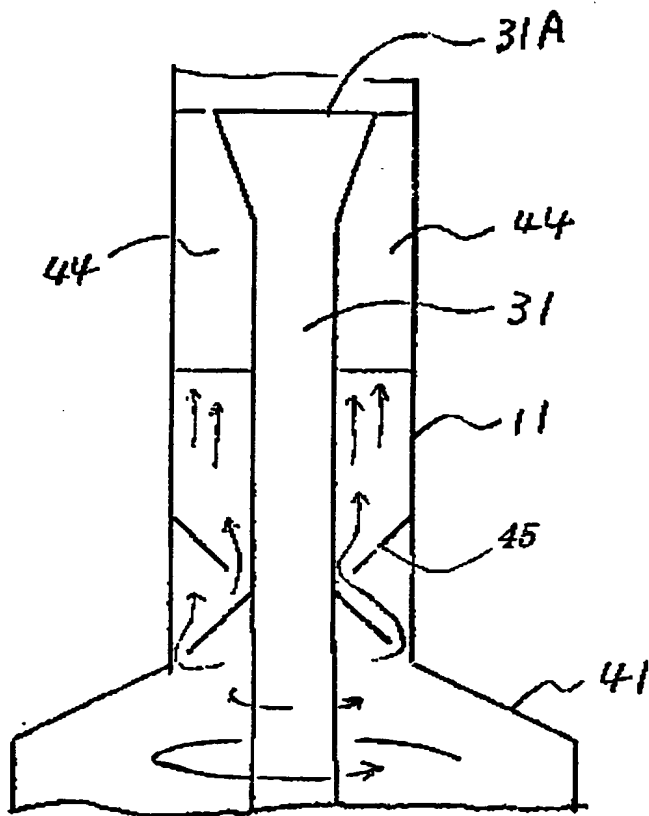


図 9



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F9/133, D01F9/127

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F9/127-9/133

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 61-108723, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 May, 1986 (27.05.86), page 4, upper right column, line 16 to page 4, lower left column, line 7; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 7 3, 4
X A	US, 5102647, A (Showa Denko K.K.), 07 April, 1992 (07.04.92), Full text & JP, 5-102647, A	6, 7 1-5
X A	US, 5024818, A (GENERAL MOTORS CORP), 18 June, 1991 (18.06.91), Full text & EP, 480492, A & JP, 5-209319, A & EP, 480492, B & DE, 69111550, A & JP, 7-113164, B	6, 7 1-5
X A	WO, 86/03455, A (HYPERION CATALYSIS INT), 19 June, 1986 (19.06.86), Full text & AU, 8652058, A & ZA, 8509293, A & NO, 8603163, A & EP, 205556, A	6, 7 1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 November, 2000 (20.11.00)Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05964

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& BR, 8507114, A & FI, 8603200, A & US, 4663230, A & JP, 62-500943, A & DK, 8603762, A & IL, 77210, A & JP, 3-173018, A & JP, 3-64606, B & KR, 9008329, A & FI, 87938, A & NO, 173514, B & EP, 205556, A4 & EP, 205556, B & DE, 3588016, A & DK, 170841, B & JP, 8-27279, A & JP, 2588626, B & JP, 2641712, B	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ D01F9/133, D01F9/127		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ D01F9/127-9/133		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 61-108723, A (旭化成工業株式会社), 27. 5 月. 1986 (27. 05. 86) 第4頁右上欄第16行~同頁左下欄第7行、第2図 (ファミリーなし)	1, 2, 5 6, 7
A		3, 4
X	US, 5102647, A (Showa Denko K.K.), 7. 4月. 19 92 (07. 04. 92) 全文参照	6, 7
A	& JP, 5-102647, A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20. 11. 00		国際調査報告の発送日 28.11.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 澤村 茂実 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5024818, A (GENERAL MOTORS CORP) 18. 6月. 1991 (18. 06. 91) 全文参照 &EP, 480492, A &JP, 5-209319, A &EP, 480492, B &DE, 69111550, A &JP, 7-113164, B	6, 7
A		1-5
X	WO, 86/03455, A (HYPERION CATALYSIS INT) 19. 6 月. 1986 (19. 06. 86) 全文参照 &AU, 8652058, A &ZA, 8509293, A &NO, 8603163, A &EP, 205556, A &BR, 8507114, A &FI, 8603200, A &US, 4663230, A &JP, 62-500943, A &DK, 8603762, A &IL, 77210, A &JP, 3-173018, A &JP, 3-64606, B &KR, 9008329, A &FI, 87938, A &NO, 173514, B &EP, 205556, A4 &EP, 205556, B &DE, 3588016, A &DK, 170841, B &JP, 8-27279, A &JP, 2588626, B &JP, 2641712, B	6, 7
A		1-5